

Die *gluco*- und *altro*-Verbindungen (10) und (11) können keine *trans*-Eliminierung eingehen. Daher kommt hier bei der Reaktion mit Hydrazin bei 140 °C (5 Std.) wieder die nucleophile Substitution zum Zuge. In den primär unter Inversion gebildeten α -Hydrazino-*O*-mesylaten sind Wasserstoffatom und *O*-Mesylgruppe *trans*-ständig, so daß sekundär eine Eliminierung zu Alkenylhydrazinen erfolgt, die nach Acetylieren als umgelagerte Desoxy-ulose-acetylhydrazone isoliert werden können. Die Reaktion von (10) und (11) mit Hydrazin liefert auf diesem Wege ein Gemisch von (12) und (14), in dem (12) überwiegt, da der nucleophile Angriff an C-2 offenbar leichter erfolgt als an C-3. Umhydrazonisierung von (12) und (14) mit Benzaldehyd in schwach saurer Dioxanlösung macht 3-Desoxy-2-ulose-Derivate (13) (53,7 % Ausbeute, $F_p = 112-113^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +93,8^\circ$; $c = 1,2$ in CHCl_3) und 2-Desoxy-3-ulose-Derivate (15) (75 % Ausbeute, $F_p = 172-173^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +129^\circ$; $c = 1,2$ in CHCl_3)^[7] zugänglich.

Eingegangen am 17. November 1967 [Z 669]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Paulsen und Dipl.-Chem. D. Stoye
Institut für Organische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[1] 3. Mitteilung über Hydrazinreaktionen. — 2. Mitteilung: H. Paulsen u. G. Steinert, Chem. Ber. 100, 2467 (1967).

[2] C. A. Grob u. P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1 (1967).

[3] J. English u. M. F. Levy, J. Amer. chem. Soc. 78, 2846 (1956).

[4] H. Paulsen u. D. Stoye, Chem. Ber. 99, 908 (1966).

[5] W. Sowa u. G. H. S. Thomas, Canad. J. Chem. 44, 836 (1966).

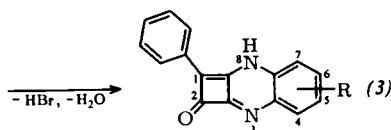
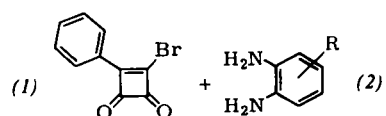
[6] W. Meyer zu Reckendorf, Angew. Chem. 79, 151 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 177 (1967).

[7] B. Flaherty, W. G. Overend u. N. R. Williams, J. chem. Soc. (London) 1960, 398.

Synthese von Cyclobuta[b]chinoxalinen^[**]

Von W. Ried und W. Kunstmann^[*]

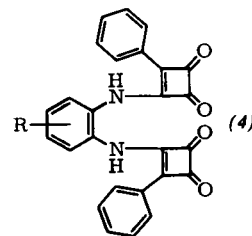
1-Phenyl-2,8-dihydrocyclobuta[b]chinoxalin-2-one (3) entstehen bei der Umsetzung von 1-Brom-2-phenylcyclobut-1-en-3,4-dion (1)^[1] mit *o*-Phenylendiaminen (2).



R	(3), F_p ($^\circ\text{C}$) [a]	Eigenschaften	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	$\nu_{\text{C=N}}$ (cm^{-1})
H	246 (CH_3OH)	gelbe Nadeln	1760	1670
5- CH_3	250 (CH_3OH)	gelbe Nadeln	1755	1670
6- NO_2	300 (DMF)	rote Nadeln	1760	1670
6- COOH	255 (Butanon)	gelbes Pulver	1755	1670
6- COOCH_3	258 (DMF/ CH_3OH)	orange Nadeln	1770	1670
5-Cl	258 (DMF/ CH_3OH)	gelbe Nadeln	1755	1670
5- OCH_3	240 (DMF/ CH_3OH)	orangefarbene Nadeln	1760	1680
5- OC_2H_5	234 (DMF/ CH_3OH)	hellbraune Blättchen	1755	1670
6- SO_3Na	> 360 ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$)	gelbes Pulver	1750	1670
5- CH_3 , 6-Cl	270 (DMF/ CH_3OH)	gelbe Nadeln	1755	1660
4-Cl, 6- NO_2	268 (DMF)	rotbraune Nadeln	1755	1665
5,6-Benzo	273 (DMF)	gelbe Nadeln	1755	1680
8- CH_3	240 (CH_3OH)	gelbe Nadeln	1765	1675

[a] Beim Schmelzpunkt tritt hier und bei den folgenden Verbindungen meist Zersetzung ein.

In keinem Fall werden Isomere gefunden. Die Stellung der Substituenten ist dadurch festgelegt, daß die basischste Aminogruppe von (2) den Reaktionspartner (1) in 1-Stellung angreift. Bei symmetrischen *o*-Diaminen (*o*-Phenylendiamin, 2,3-Naphthylendiamin) findet man dementsprechend ein Nebenprodukt (4), das auf Grund seiner Zusammensetzung aus (1) und (2) im Verhältnis 2:1 hervorgehen muß (Ausbeuten < 5 %).



R	(4), F_p ($^\circ\text{C}$)	Eigenschaften	$\nu_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})
H	235 (CH_3OH)	hellrote Blättchen	1770, 1730
4,5-Benzo	259 (CH_3CN)	hellrote Nadeln	1770, 1730

Bei unsymmetrischen *o*-Diaminen bildet sich ein analoges Nebenprodukt in keinem Fall.

Am Beispiel des 1-Phenyl-2,8-dihydrocyclobuta[b]chinoxalin-2-ons (3), $R = \text{H}$, seien einige Beweise für die Konstitution der neuen Verbindungen aufgeführt: Die Elementaranalyse stimmt exakt. Aus dem Massenspektrum ergibt sich ein Molekulargewicht von 246 (ber.: 246,3).

Die Untersuchung des NMR-Spektrums ist noch nicht abgeschlossen. Es zeigt nur aromatische Protonen. Ungeklärt ist, ob das Signal des N-H-Protons aus technischen Gründen (z.B. geringe Löslichkeit) noch nicht gefunden wurde oder wegen intermolekularer Assoziation nicht zu sehen ist. Auf letzteres deutet das IR-Spektrum hin. Es zeigt einen sehr breiten Topf um 3000 cm^{-1} , für den die NH-Gruppe verantwortlich ist. Bei dem 8- CH_3 -Derivat ist er erwartungsgemäß verschwunden. Bei 1760 cm^{-1} findet man eine sehr starke Carbonylbande, wie sie für vergleichbare Cyclobutenone typisch ist^[1,2]. Die charakteristischen Banden bei 1670 cm^{-1} und 1610 cm^{-1} können den Valenzschwingungen der C=N - bzw. der C=C -Doppelbindung des Vierrings zugeordnet werden.

Die Struktur der Nebenprodukte (4) wurde gesichert durch Vergleich mit den 1-Anilino-2-phenylcyclobut-1-en-3,4-dionen, die aus (1) und aromatischen Mono- und *p*-Diaminen unter gleichen Bedingungen entstehen.

Arbeitsvorschrift für die Synthese der Verbindungen (3)

2,4 g (0,01 mol) (1) werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 50 ml Eisessig gelöst. Bei Raumtemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 0,01 mol (2) in 20 ml Tetrahydrofuran und 20 ml Eisessig auf einmal hinzugegeben. (Diaminsalze werden in möglichst konzentrierter wäßriger Lösung unter Zusatz der entsprechenden Menge Natriumacetat eingesetzt.) Die Lösung wird sofort tiefrot-schwarz. Nach kurzer Zeit trübt sie sich; ein gelber Niederschlag fällt aus. Es wird noch einige Stunden gerührt; dann wird das Produkt abgesaugt, mit Methanol gewaschen und wie in der Tabelle angegeben umkristallisiert. Ausbeuten: 20–30 %.

Eingegangen am 7. November 1967 [Z 671]

[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. W. Kunstmann
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt, Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Teilweise vorgetragen von W. Ried auf dem Symposium über heterocyclische Verbindungen in Reinhardtsbrunn am 11. Oktober 1967.

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

[2] Vgl. z.B.: A. T. Blomquist u. E. A. LaLancette, J. Amer. chem. Soc. 83, 1389 (1961); J. D. Park, S. Cohen u. J. R. Lacher, ibid. 84, 2920 (1962); A. Treibs u. K. Jacob, Liebigs Ann. Chem. 699, 161 (1966); J. Ficini u. C. Barbara, Tetrahedron Letters 1966, 6428; J. D. Park u. W. C. Frank, J. org. Chemistry 32, 1335 (1967).