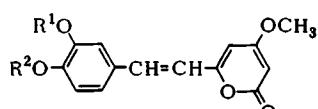


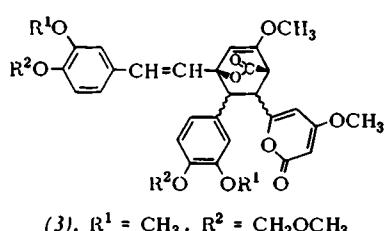
Setzt man die gelben Nadeln von (1) ( $F_p = 121\text{--}123^\circ\text{C}$  aus Methanol;  $\lambda_{max} = 355\text{ nm}$ ) bei Raumtemperatur dem Tageslicht aus, so bildet sich nach einigen Tagen farbloses, in Methanol sehr schwer lösliches (3).

Im Gegensatz zu (1) ist das Isomere (2) photostabil.



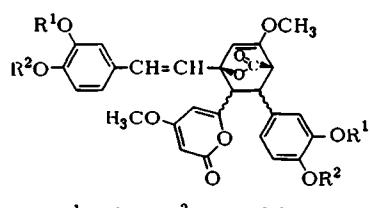
(1),  $R^1 = \text{ClH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$   
(2),  $R^1 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_3$

Der Strukturvorschlag für das Photoproduct (3) [ $F_p = 191\text{--}193^\circ\text{C}$ ;  $M^+ = 636.2197$  (Dimeres);  $\lambda_{max} = 260\text{ nm}$ ;  $v_{c=0} = 1725, 1685\text{ cm}^{-1}$ ] stützt sich im wesentlichen auf folgende Argumente:

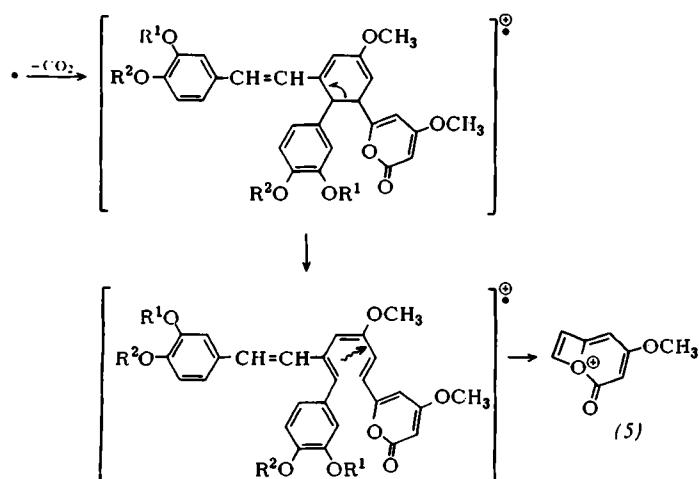


1. Beim Erhitzen in siedendem Xylool (6 Std.) zerfällt (3) nahezu quantitativ in (1), was gegen eine Cyclobutan-Anordnung spricht.

2. Das NMR-Spektrum zeigt nur zwei olefinische Protonen (AB-System,  $J = 16\text{ Hz}$ ), deren Signale nach katalytischer Hydrierung zur Dihydroverbindung verschwinden. An der Dimerisierung ist demnach nur eine Styrol-Doppelbindung beteiligt.



(4),  $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$



3. Im Massenspektrum spaltet das relativ schwache Molekülion von (3) bevorzugt  $\text{CO}_2$  ab ( $m/e = 592$ ; Basis-Massenlinie). Dieses Fragmentierungsverhalten ist nur verständlich, wenn das Doppelbindungssystem in einem der δ-Lactonringe verändert wurde. Die Stellung des unveränderten Lactonringes kann ebenfalls aus dem massenspektrometrischen Zerfall abgeleitet werden: Die Bildung des beobachteten Fragmentes (5) bei  $m/e = 151.0393$  lässt sich mit der alternativen Struktur (4) nicht plausibel erklären.

Eine Dimerisierung von (1) zu (3) unter den Bedingungen der Diels-Alder-Reaktion (Xylool, 80 und  $100^\circ\text{C}$ , bis zu 18 Std.) gelang nicht. Auch bei Bestrahlung von (1) mit UV-Licht (Hg-Lampe; Pyrex-Filter) in Chloroform-Lösung konnte keine Umsetzung beobachtet werden.

Während licht-induzierte [2 + 2]-Cyclodimerisierungen im Kristall-Zustand bekannt sind<sup>[3]</sup>, hat man licht-induzierte [2 + 4]-Cyclodimerisierungen bisher nur vereinzelt neben anderen Dimerisierungsreaktionen und ausschließlich in flüssiger Phase beobachtet<sup>[4]</sup>.

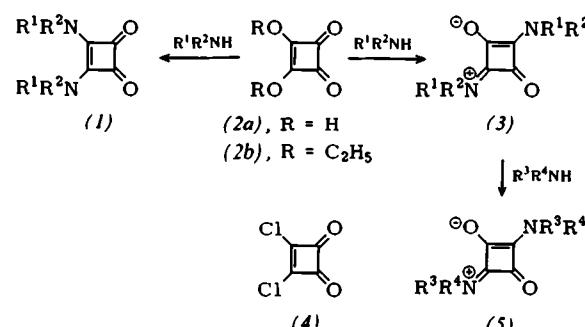
Ein eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 608]

- [1] H. Achenbach, W. Karl u. W. Regel, Chem. Ber., im Druck.
- [2] R. Hänsel, H. Sauer u. H. Rimpler, Arch. Pharmaz. 299, 507 (1966).
- [3] M. D. Cohen u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 1996; B. S. Green, M. Lahav u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. B 1970, 1552.
- [4] Siehe z.B. G. O. Schenck, S.-P. Mannsfeld, G. Schomburg u. C. H. Krauch, Z. Naturforsch. 19b, 18 (1964); D. V. Valentine, N. J. Turro u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5202 (1964).

### Neue Wege zu Quadratsäure-1,3-diamiden<sup>[\*\*]</sup>

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter<sup>[\*]</sup>

Quadratsäure (2a) setzt sich beim Erhitzen mit Aminen in Alkoholen oder DMF zu 1,3-Diamiden (3)<sup>[1]</sup> um, aus Quadratsäureestern, z.B. (2b), entstehen dagegen 1,2-Diamide (1)<sup>[2]</sup>. Diese Regel wird von schwach reaktiven Aminen durchbrochen.



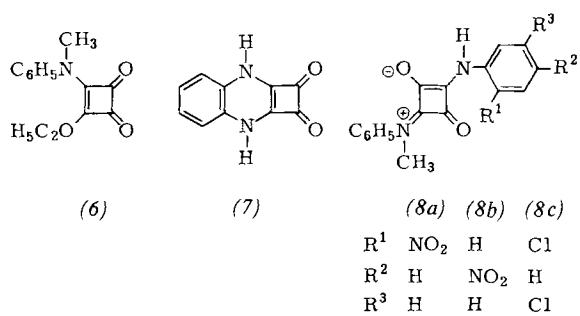
Aus *o*-Nitranilin und (2b) (4.5 Std.,  $180^\circ\text{C}$ ) ist nur das 1,3-Diamid (3)<sup>[1]</sup>,  $R^1 = o\text{-NO}_2\text{---C}_6\text{H}_4$ ,  $R^2 = \text{H}$ , zu isolieren (65%)<sup>[3]</sup>. – Das Isomere vom Typ (1) resultiert dagegen aus *o*-Nitranilin und dem Dichlorid (4) (40 min,  $150^\circ\text{C}$ , 54%). Die isomeren Amide unterscheiden sich charakteristisch im IR-Spektrum<sup>[1, 2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. H. Pütter  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der DECHEMA und der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG unterstützt sowie von den Chemischen Werken Hüls durch Überlassung von Quadratsäure-Derivaten.

Tabelle 1. Umamidierung der 1,3-Diamide (3) zu (5) durch Erhitzen mit  $R^3R^4NH$  [4].

$R^1$	(3)	$R^2$	Lit.	$R^3$	(5)	$R^4$	Lit.	Ausb. (%)
<i>o</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>		H	[1c]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> $\alpha$ -Naphthyl <i>o</i> -H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	[1c] (5a) H [1c] (5b) H (5c)	90 100 93
<i>p</i> -O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> 2,5-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	H	H	[1c] [7]	Cyclohexyl C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	[1e] (5d) H (5e) H (5f)	69 89 90
<i>p</i> -ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	[7] [1c]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —O—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —	H	[1a] (5g) H (5f)	72 80
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>		[1c]	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	[1c] (5d) H (5f)	44 84
						H	(5f)	95
						H	(5f)	80



Aus (2b) und *N*-Methylanilin (1:2) bildet sich in Äthanol (3 Std. Rückfluß) vorwiegend das Esteramid (6), in n-Butanol (3 Std. Rückfluß) entstehen bereits 56% und ohne Solvens (1:13, 1 Std. Rückfluß) 70% (3),  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ . Dieses Verhalten spricht für eine direkte Reaktion (2b) → (3), zumal die Umlagerung (1) → (3) nur unter Protonenkatalyse abläuft<sup>[1b, 31]</sup>. Das isomere 1,2-Diamid (1),  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$  erhält man bequem durch Alkylieren von (1),  $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = H$ <sup>[2a]</sup> mit Methyljodid in DMF K-tert.-butanolat (1 Std., 20°C, 43%).

Von erheblicher Bedeutung ist der Befund, daß 1,3-Diamide (3) beim Erhitzen mit überschüssigen Aminen  $R^3R^4NH$  während 3–20 min mit oder ohne Solvens auf 150–200°C die Aminogruppen zu (5) austauschen. Die Reaktion verläuft glatt, wenn das eintretende Amin stärker basisch (nucleophil) ist als das austretende. Dieser Weg ergänzt den bekannten – Erhitzen der Quadratsäuresalze von Aminen<sup>[1]</sup> – vorteilhaft: So sind auch

[1] a) H. E. Sprenger u. W. Ziegenbein, Angew. Chem. 80, 541 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 530 (1968); b) J. Gauger u. G. Manecke, Tetrahedron Lett. 1967, 3509; c) Chem. Ber. 103, 2996 (1970); d) H. J. Roth u. H. Sporleder, Arch. Pharmaz. 303, 895 (1970); e) J. Gauger u. G. Manecke, Chem. Ber. 103, 3553 (1970); f) G. Manecke u. J. Gauger, Tetrahedron Lett. 1968, 1339.

[2] a) G. Maahs u. P. Hegenberg, Angew. Chem. 78, 927 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 888 (1966); b) S. G. Cohen u. S. Cohen, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1533 (1966).

[3] Nach<sup>[1f]</sup> aryliert Dimethylanilin (2b), und zwar ebenfalls in 1,3-Stellung.

[4] Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Spektren und Analy sendaten vor.

[5] S. Hünig u. H. Pütter, Angew. Chem. 84, 481 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Heft 5 (1972).

[6] a) S. Skujins u. G. A. Webb, Chem. Commun. 1968, 598; b) W. Ried u. W. Kunzmann, Chem. Ber. 102, 1439 (1969).

[7] Dargestellt analog [1c].

aliphatische 1,3-Diamide, z.B. (5d), (5f), ohne die für (5d) beschriebenen Schwierigkeiten<sup>[1e]</sup> zugänglich (Tabelle 1).

Das als Ausgangsmaterial für ein Quadratsäureamidin<sup>[5]</sup> wichtige (5c) ist nur auf diesem Wege darstellbar; *o*-Phenyldiamin schließt sowohl mit (2a) als auch mit (2b) den Ring zum 1,2-Diamid (7). Die bisher als (5) beschriebene Verbindung<sup>[6a]</sup> besitzt eine andere Struktur<sup>[1e, 6b]</sup>. Wie wir bestätigen können, gelingt es auch nicht, in (3),  $R^1 = o$ -NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>,  $R^2 = H$ , die Nitrogruppe zur Aminogruppe zu reduzieren<sup>[1e]</sup>.

Die verminderte Reaktivität des *N*-Methyl-anilins zeigt sich auch hier. Selbst beim Vorliegen günstiger Abgangsamine in (3) wird nur ein Aminrest zu (8a) (43%), (8b) (74%) und (8c) (90%) ausgetauscht.

Eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 609a]

### Ein Quadratsäurediamidin und ein aza-analoges Biphenylen<sup>[\*\*]</sup>

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter<sup>[†]</sup>

Die Substitution des Sauerstoffs in der Quadratsäure durch Stickstoff konnte bisher nur zu den 1,2<sup>[1]</sup> und 1,3-Diamiden<sup>[1]</sup> vorgetrieben werden. Wir beschreiben hier erstmals ein Quadratsäurediamidin.

Während bisher alle Versuche scheiterten, in das 1,2-Diamid (2)<sup>[2]</sup> weitere Aminogruppen [z.B. mit *o*-Phenyldiamin (3)] einzuführen<sup>[3]</sup>, erwies sich das 1,3-Diamid (1)<sup>[4]</sup> als brauchbares Ausgangsmaterial. Beim Erhitzen von (1) in Polyphosphorsäure entsteht eine dunkelgrüne Reaktionsmischung, aus der Wasser ein grünes (Poly?)-Phosphat (4a) undefinierter Zusammensetzung ausfällt. Perchlorsäure erzeugt daraus das äußerst schwerlösliche grüne Dipiperchlorat (4b)<sup>[5]</sup> [ab 295°C Zers.; IR<sup>[6]</sup>: 3150, 1610, 1550, 1460, 1100, 1040, 780 cm<sup>-1</sup>]. (4) kann als ein besonders stabilisiertes Cyclobutadienyl-dikation betrachtet werden.

[†] Prof. Dr. S. Hünig und Dipl.-Chem. H. Pütter  
Institut für Organische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Landwehr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der DECHEMA und der Badischen Anilin- & Soda-fabrik AG unterstützt sowie von den Chemischen Werken Hüls durch Überlassung von Quadratsäure-Derivaten.