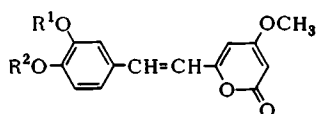


Setzt man die gelben Nadeln von (1) (Fp=121–123°C aus Methanol; λ_{\max} =355 nm) bei Raumtemperatur dem Tageslicht aus, so bildet sich nach einigen Tagen farbloses, in Methanol sehr schwer lösliches (3).

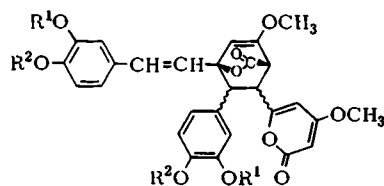
Im Gegensatz zu (1) ist das Isomere (2) photostabil.



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

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

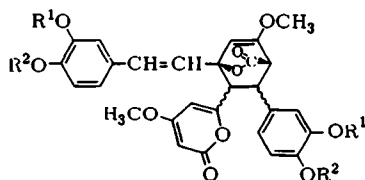
Der Strukturvorschlag für das Photoprodukt (3) [Fp=191–193°C; $M^+ = 636.2197$ (Dimeres); $\lambda_{\max} = 260 \text{ nm}$; $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1725, 1685 \text{ cm}^{-1}$] stützt sich im wesentlichen auf folgende Argumente:



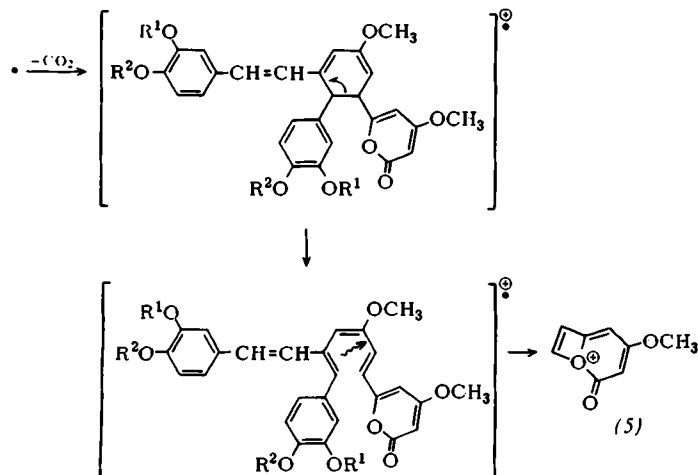
(3), $R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OCH}_3$

1. Beim Erhitzen in siedendem Xylol (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 Styryl-Doppelbindung beteiligt.



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



3. Im Massenspektrum spaltet das relativ schwache Molekulation von (3) bevorzugt 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 (Xylol, 80 und 100°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^[3], hat man licht-induzierte [2+4]-Cyclodimerisierungen bisher nur vereinzelt neben anderen Dimerisierungsreaktionen und ausschließlich in flüssiger Phase beobachtet^[4].

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).

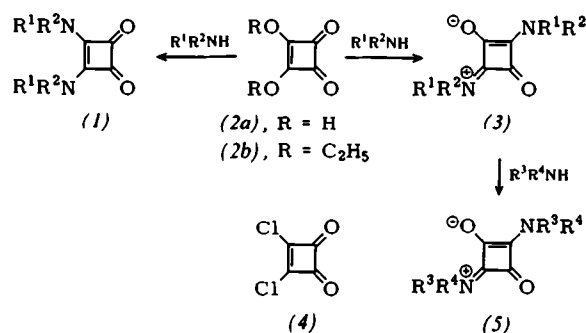
[3] M. D. Cohen u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 1996; B. S. Green, M. Lahav u. G. M. J. Schmidt, J. Chem. Soc. B 1970, 1552.

[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^[**]

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter^[*]

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



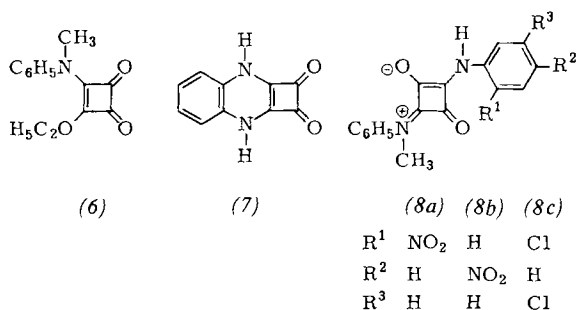
Aus *o*-Nitrilanil und (2b) (4.5 Std., 180°C) ist nur das 1,3-Diamid (3)^[1], $R^1 = \text{o-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $R^2 = \text{H}$, zu isolieren (65%)^[3]. – Das Isomere vom Typ (1) resultiert dagegen aus *o*-Nitrilanil und dem Dichlorid (4) (40 min, 150°C, 54%). Die isomeren Amide unterscheiden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

[*] 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- & Sodafabrik 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 R³R⁴NH [4].

R ¹	(3)	R ²	Lit.	R ³	(5)	R ⁴	Lit.	Ausb. (%)
<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄		H	[1c]	C ₆ H ₅		H	[1c]	(5a) 90
				α-Naphthyl		H	[1c]	(5b) 100
				<i>o</i> -H ₂ NC ₆ H ₄		H		(5c) 93
				—(CH ₂) ₅ —			[1c]	(5d) 69
				Cyclohexyl		H		(5e) 89
				C ₆ H ₅ CH ₂		H		(5f) 90
<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄		H	[1c]	C ₆ H ₅ CH ₂		H		(5f) 72
2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃		H	[7]	—(CH ₂) ₅ —			[1c]	(5d) 98
				C ₆ H ₅ CH ₂		H		(5f) 80
				—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —			[1a]	(5g) 97
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄		H	[7]	C ₆ H ₅ CH ₂		H		(5f) 44
C ₆ H ₅		H	[1c]	—(CH ₂) ₅ —			[1c]	(5d) 84
				C ₆ H ₅ CH ₂		H		(5f) 95
C ₆ H ₅		CH ₃	[1c]	C ₆ H ₅ CH ₂		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), R¹=C₆H₅, R²=CH₃. Dieses Verhalten spricht für eine direkte Reaktion (2b)→(3), zumal die Umlagerung (1)→(3) nur unter Protonenkatalyse abläuft^[1b, 3]. – Das isomere 1,2-Diamid (1), R¹=C₆H₅, R²=CH₃ erhält man bequem durch Alkylieren von (1), R¹=C₆H₅, R²=H^[2a] 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 R³R⁴NH 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^[1] – vorteilhaft: So sind auch

aliphatische 1,3-Diamide, z.B. (5d), (5f), ohne die für (5d) beschriebenen Schwierigkeiten^[1c] zugänglich (Tabelle 1).

Das als Ausgangsmaterial für ein Quadratsäureamid^[5] wichtige (5c) ist nur auf diesem Wege darstellbar; *o*-Phenylendiamin schließt sowohl mit (2a) als auch mit (2b) den Ring zum 1,2-Diamid (7). Die bisher als (5) beschriebene Verbindung^[6a] besitzt eine andere Struktur^[1e, 6b]. Wie wir bestätigen können, gelingt es auch nicht, in (3), R¹=*o*-NO₂C₆H₄, R²=H, die Nitrogruppe zur Aminogruppe zu reduzieren^[1c].

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^[**]

Von Siegfried Hünig und Hermann Pütter^[*]

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

Während bisher alle Versuche scheiterten, in das 1,2-Diamid (2)^[2] weitere Aminogruppen [z.B. mit *o*-Phenylendiamin (3)] einzuführen^[3], erwies sich das 1,3-Diamid (1)^[4] 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 Diperchlorat (4b)^[5] [ab 295°C Zers.; IR^[6]: 3150, 1610, 1550, 1460, 1100, 1040, 780 cm⁻¹]. (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 DEHEMA und der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG unterstützt sowie von den Chemischen Werken Hüls durch Überlassung von Quadratsäure-Derivaten.

[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^[1f] aryliert Dimethylanilin (2b), und zwar ebenfalls in 1,3-Stellung.

[4] Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Spektren und Analysendaten 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. Kunstmann, *Chem. Ber.* 102, 1439 (1969).

[7] Dargestellt analog [1c].