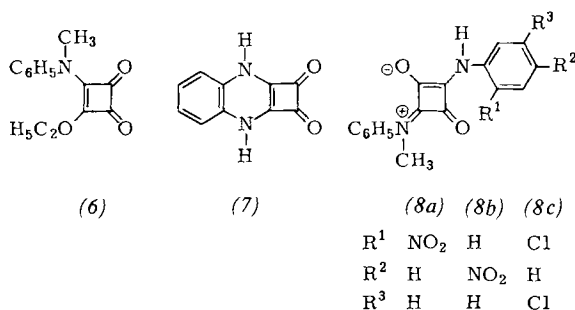


Tabelle 1. Umamidierung der 1,3-Diamide (3) zu (5) durch Erhitzen mit R³R⁴NH [4].

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.

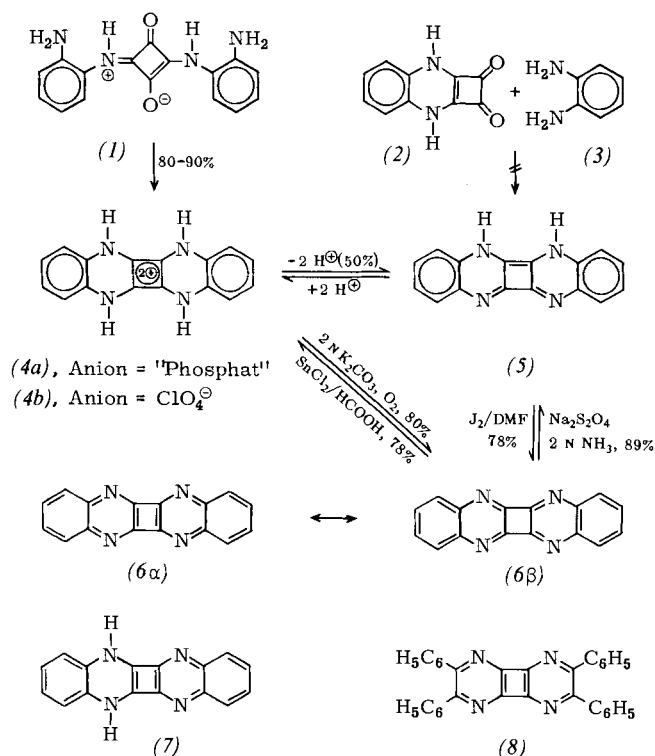
[4] Für alle neuen Verbindungen liegen korrekte Spektren und Analysendaten vor.

[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].

Die DMF-Suspension von (4b) wandelt sich beim Ver-
rühren unter Luftabschluß ohne sichtbare Veränderung
in das ebenfalls sehr schwerlösliche Diamidin (5)^[5] um
[Fp ab 210°C → (6), 318°C; IR^[6]: 3150–2800, 1610,
1580, 1510, 1460, 1420, 1230, 750 cm⁻¹]. Die Lokalisierung
der beiden H-Atome in einem Heteroring ist unwahr-
scheinlich, da nach unseren Erfahrungen^[3] Strukturen
mit Benzocyclobutadiencharakter^[7] wie (7) vermieden
werden. Die Struktur des Gerüsts von (4) und (5) folgt aus
der glatten Oxidation zum gelben Chinoxalino[2',3':1,2]-
cyclobuta[3,4-b]chinoxalin (6) [$\lambda_{\max}(\text{CH}_3\text{CN}) = 443$



(61700), 413 (24200), 280 nm (50000), Fp = 324°C], das
sich wieder zu (5) reduzieren läßt. Für die Struktur (6)
sprechen: a) Massenspektrum ($M^+ = 256$), b) banden-
armes IR-Spektrum (1505, 1360, 1055, 760 cm⁻¹) ohne
NH-Banden mit intensiver Bande bei 760 cm⁻¹, charak-
teristisch für *o*-disubstituierte Benzole^[8], c) NMR-Signale
nur im Aromatenbereich und zwar vom AA',BB'-Typ
[[D₆]-DMSO]: $\delta = 7.86, 8.06$ ppm; $J_{AB} = 8.50$, $J_{AB'} = 1.50$,
 $J_{BB'} = 6.00$ Hz]. (6), das in der Grenzformel (6α) als
Cyclobutadien mit zwei ankondensierten Chinoxalin-
systemen beschrieben werden kann, ist der erste Vertre-
ter^[9] eines durch Einbau in Pyrazinringe stabilisierten
Cyclobutadiens.

Die schon lange beschriebene Verbindung (8)^[10] besitzt
eine andere Struktur^[11]. Auch jüngste Syntheserversuche
für (8) schlugen fehl^[12].

Eingegangen am 31. Januar 1972 [Z 609b]

- [1] Literatur zitiert in [4].
[2] S. Skujins u. G. A. Webb, Chem. Commun. 1968, 598.
[3] H. Pütter, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1970.
[4] S. Hünig u. H. Pütter, Angew. Chem. 84, 480 (1972); Angew.
Chem. internat. Edit. 11, Heft 5 (1972).
[5] Korrekte Elementaranalysen liegen vor.
[6] Alle IR-Spektren wurden in Nujol vermessen.

- [7] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Com-
pounds. Academic Press, New York 1967.
[8] A. J. Bellamy: Ultrarotspektrum und chemische Konstitution.
Steinkopff, Darmstadt 1967.
[9] a) M. P. Cava u. L. Bravo, Chem. Commun. 1968, 1538; b) R. F. C.
Brown, N. D. Crow u. R. K. Solly, Chem. Ind. (London) 1966, 343;
c) M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. de Jong u. R. Y. van Vossen, Tetra-
hedron Lett. 1966, 2947.
[10] A. T. Mason u. L. A. Dryfoot, J. Chem. Soc. 63, 1293 (1893).
[11] P. England u. R. H. McDougall, J. Chem. Soc. C 1971, 2685.
[12] P. England u. R. H. McDougall, J. Chem. Soc. C 1971, 3605.

Trimeres 1-Cyclohexylimino-methoxymethyl- gold(I), ein neuer Typ von Organometall- Verbindungen

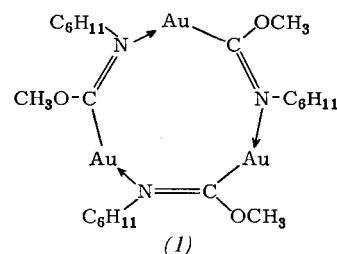
Von Giovanni Minghetti und Flavio Bonati^[*]

Bisher ist keine Organometall-Verbindung bekannt, die der
allgemeinen Formel $[\text{R}-\text{N}=\text{C}(\text{OR}')-]_n\text{M}$ entspricht.
Eine solche Verbindung ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{M} = \text{Au}$,
 $n = 1$) entsteht (als Trimeres), wenn man methanolische
Kalilauge (157 mg/18.9 ml) einer Suspension von Chloro-
triphenylphosphan-gold(I) (1.388 g) zufügt und unter Rüh-
ren Cyclohexylisocyanid (305 mg) zutropft. Nach einer
halben Stunde wird die Suspension in Wasserstrahlvakuum
auf die Hälfte eingengt. Der weiße Niederschlag (245 mg)
wird aus Chloroform/Methanol umkristallisiert (Fp \approx
190°C, mit allmählicher Zersetzung und Violettfärbung ab
160°C).

Das ¹H-NMR-Spektrum, in CDCl₃ von $\tau = -10$ bis +30
ppm gemessen, enthält nur Signale, die der Cyclohexyl-
($\tau = 5.7$ und 8.3 ppm, br.) und der Methoxy-Gruppe
($\tau = 5.99$ ppm, Singulett) zugeordnet werden können. Im

IR-Spektrum werden keine N—H-, O—H- oder $\text{N}\equiv\text{C}^-$,
sondern —C=N— und =C—OCH_3 -Valenzschwingun-
gen bei 1535 (sst, br.) bzw. 1130 (s) cm⁻¹ beobachtet. Die
Verbindung ist in Methylchlorid nichtleitend. Das Mole-
kulargewicht in Chloroform beträgt 1031 und ist konzen-
trationsunabhängig (0.81–3.1 Gew.-%).

Diese Befunde und die Lage der —C=N— -Valenzschwin-
gung deuten auf eine Formel des Typs (1).



Wenn man statt Cyclohexylisocyanid aromatische Iso-
cyanide einsetzt, entstehen nicht trimere, sondern mono-
mere, ligand-stabilisierte Verbindungen, z. B.
 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{AuC}(\text{=N—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3)\text{OCH}_3$ ^[11].

Die hier beschriebene Verbindung (1) ist neben
dem unbeständigen Cyclopentadienyl-gold(I) und

[*] Dr. G. Minghetti und Prof. Dr. F. Bonati
Istituto di Chimica Generale dell'Università
I-20133 Milano, via Venezian 21