

Jürgen Gauger und Georg Manecke

## Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären und sekundären Aminen, II<sup>1)</sup>

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 22. Juni 1970)

Die Cu-Chelate **3a**, **3b** und **4** der aromatisch substituierten, in *o*-Stellung Donorgruppen tragenden 1,3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2,4-diolate (Quadratsäure-1,3-bis-amide) **1** und **2** wurden dargestellt und das Verhältnis  $\text{Cu}^{2+}$  : Ligand mit 2 : 1 ermittelt. — Die Quadratsäurederivate **7a** und **7b**, ein neuartiges Chromophorsystem enthaltend, wurden isoliert und untersucht. Eine protonenkatalysierte Isomerisierung der Quadratsäure-1,2-bis-amide **8a** und **8b** zu den Quadratsäure-1,3-bis-amiden **1** und **9** wurde beobachtet. — Das Polymere **12** konnte aus dem *m*-Ammonio-styrol-squarat **11**, nicht jedoch durch direkte Polymerisation der Vinylverbindung **10** erhalten werden. Die zu Cyclobuta[b]chinoxalinen führende Reaktion von Quadratsäure mit *o*-Phenylendiamin wurde durch Isolierung und Charakterisierung der Zwischenverbindungen **13** bzw. **16** untersucht. — Die Quadratsäure-1,3-bis-amide **17** und **18** mit nichtaromatischen Substituenten wurden dargestellt und ihre IR-Spektren diskutiert.

### Condensation Products of Squaric Acid with Primary and Secondary Amines, II<sup>1)</sup>

The Cu-chelates **3a**, **3b** and **4** of the 1,3-bisaminocyclobutenediylum 2,4-diolates (squaric acid 1,3-bisamides) **1** and **2** with aromatic substituents containing donor groups in *o*-position were prepared. The  $\text{Cu}^{2+}$  : ligand ratio was found to be 2 : 1. The squaric acid derivatives **7a**, **b** containing a new type of chromophore system were isolated and investigated. A proton-catalyzed isomerisation of the squaric acid 1,2-bisamides **8a** and **8b** to the squaric acid 1,3-bisamides **1** and **9** was observed. — The polymer **12** could be obtained from the *m*-ammonio-styrenesquarate **11** but not by direct polymerization of the vinyl compound **10**. The reaction of squaric acid with *o*-phenylenediamine, which leads to the formation of cyclobuta[b]quinoxalines, was investigated by isolation and characterization of the intermediates **13** and **16**. — The squaric acid 1,3-bisamides **17** and **18** with non-aromatic substituents were prepared and their i. r. spectra discussed.

### 1. Chelate

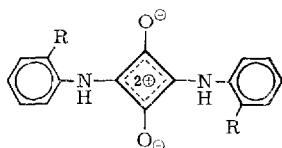
Durch Umsetzung von 1,2-Dihydroxy-cyclobutendion (Quadratsäure, QS) mit primären oder sekundären aromatischen Aminen in Alkoholen oder hochsiedenden aprotischen Lösungsmitteln wurden, wie bereits berichtet, erstmalig 1,3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2,4-diolate (QS-1,3-bis-amide) synthetisiert<sup>1,2)</sup>.

Mit den QS-1,3-bis-amiden **1** und **2**, die am Phenylkern in *o*-Stellung eine Donorgruppe besitzen, konnte in alkalischer Lösung mit einigen Schwermetallionen ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ ) Chelatbildung nachgewiesen werden. Die Chelatbildung kann im

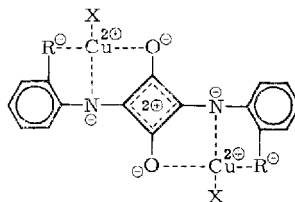
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: J. Gauger und G. Manecke, Chem. Ber. 103, 2696 (1970).

<sup>2)</sup> G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters [London] 36, 3509 (1967).

Fälle des Liganden **2** auch durch Erhitzen mit Kupferacetat in DMF/Wasser-Gemischen erfolgen. Die Kupferchelate **3a**, **3b** und **4** wurden isoliert und das Verhältnis  $\text{Cu}^{2+}$ :Ligand durch Elementaranalyse mit 2 : 1 ermittelt. **3a** und **4** fallen als Dihydrate



	R
<b>1</b>	OH
<b>2</b>	CO <sub>2</sub> H



	R <sup>O</sup>	X
<b>3a</b>	O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O
<b>3b</b>	O <sup>-</sup>	NH <sub>3</sub>
<b>4</b>	CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O

in Form feiner, dunkler Pulver aus und sind in den meisten organischen Lösungsmitteln wenig löslich; nur in hochsiedenden polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO ist die Löslichkeit größer. Die Chelate sind thermisch bis über 350° beständig und bei dieser Temperatur noch nicht geschmolzen. Mit Säuren lassen sie sich in die Liganden und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen zerlegen.

Im IR-Spektrum von **3a** und **4** tritt eine breite OH-Bande zwischen 3300 und 3600/cm auf, eine NH-Absorption wird in Übereinstimmung mit der Struktur nicht mehr beobachtet. Die anderen im Spektrum auftretenden Banden ähneln denen der freien Liganden<sup>1,2)</sup>, nur sind sie stark verbreitert und erscheinen z. T. bei dicht nebeneinanderliegenden Peaks nicht mehr getrennt. Die NH-Absorptionen von **3b** liegen bei 3450 und 3260/cm.

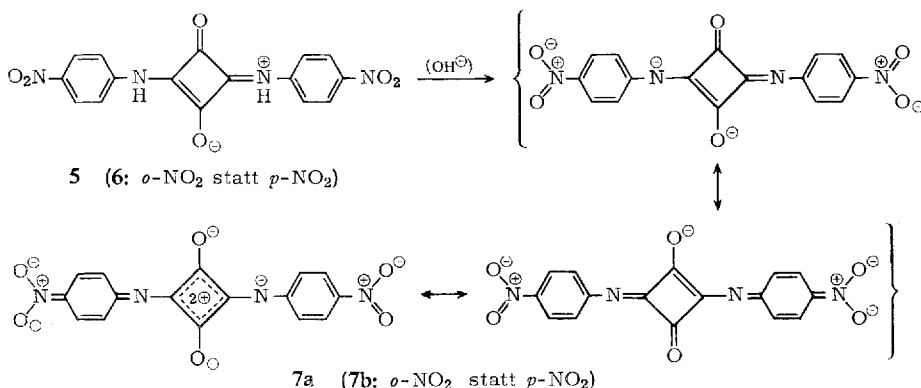
Die Kristallisation von **3a** und **4** als Dihydrate bzw. von **3b** als Diammoniakat geht vermutlich auf die Tendenz des  $\text{Cu}^{2+}$ -Kations zurück, koordinativ vierwertig aufzutreten. Da die pro Kupferkation zur Verfügung stehenden drei Donatorgruppen nicht ausreichen, um die Koordinationssphäre des  $\text{Cu}^{2+}$  auszufüllen, werden aus dem Reaktionsmedium die entsprechenden Fremdliganden eingebaut<sup>3)</sup>.

## 2. Alkaliverbindungen der isomeren 1,3-Bis-[nitro-anilino]-cyclobutendiylum-2,4-diolate (**5** und **6**)

QS-1,3-bis-amide, insbesondere solche mit hydrophilen Substituenten, sind in Basen löslich<sup>1)</sup>. Bei den meist gelborangefarbenen QS-1,3-bis-amiden mit Substituenten I. Ordnung an den Phenylkernen sind die alkalischen Lösungen etwas intensiver, überwiegend orange oder orangerot gefärbt. Versetzt man dagegen Suspensionen von **5** oder **6** in Äthanol mit wässrigem Alkali, so entsteht eine blaue, tief-farbige Lösung, aus der nach wenigen Minuten blaue Substanz auszufallen beginnt. Wird **5** oder **6** in DMSO oder DMF gelöst, so resultiert mit Alkali eine intensiv blauviolette (DMSO) bzw. rotviolette bis tiefrote (DMF) Färbung, hervorgerufen

<sup>3)</sup> A. E. Martell und M. Calvin, Die Chemie der Metallchelateverbindungen, S. 257, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1958.

durch die Di-Anionen **7a** bzw. **7b**, bei denen die freien Elektronenpaare am Stickstoff sowohl mit dem Cyclobutendylium-diolat-System als auch mit dem Phenylkern und darüber hinaus mit den stark elektronenanziehenden NO<sub>2</sub>-Gruppen in Wechselwirkung treten.

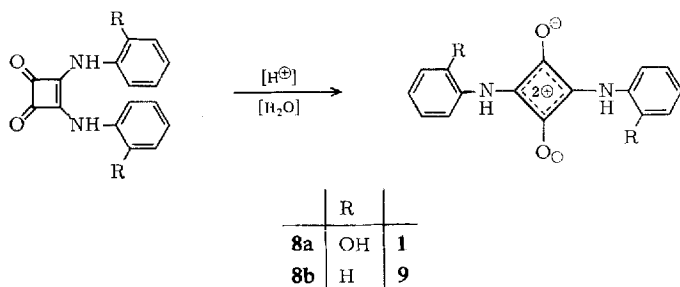


Die *m*-Nitroverbindung, der Mesomerie über chinoide Strukturen nicht fähig, ergibt dagegen mit Alkali nur eine wesentlich schwächere Farbvertiefung nach Orangerot. Im IR-Spektrum der Alkaliverbindungen **7a** und **7b** fehlt erwartungsgemäß die NH-Bande, im Bereich der Schwingungen des Cyclobutendylium-diolat-Systems und der Phenylkerne treten starke und breite Absorptionsbanden auf (1580—1640/cm). **7a** und **7b** wurden ohne weitere Reinigung analysiert, da sie sich aus aprotischen Lösungsmitteln nur schlecht umkristallisieren lassen und in protonenhaltigen Lösungsmitteln offenbar eine teilweise Protonierung und Rückbildung von **5** bzw. **6** erfolgt. Die Analysenwerte stimmen mit den angegebenen Strukturen überein. (Die etwas zu niedrigen C- und N-Werte sind durch ungenügende Reinheit der Präparate erklärlich.) Da die Ausgangsverbindungen aus den farbintensiven Alkaliverbindungen zurückgebildet werden, können Systeme der Art **5/7a** bzw. **6/7b** als Indikatoren mit einem Farbumschlag von Gelb (sauer) nach Blau (alkalisch) verwendet werden.

### 3. Isomerisierung von QS-1.2-bis-amiden zu QS-1.3-bis-amiden

In Gegenwart 98proz. Schwefelsäure lassen sich überraschenderweise auch QS-1.2-bis-amide in die QS-1.3-bis-amide überführen; z. B. liefert **8a** nach achtstündigem Kochen in *n*-Butanol zu 35% **1**.

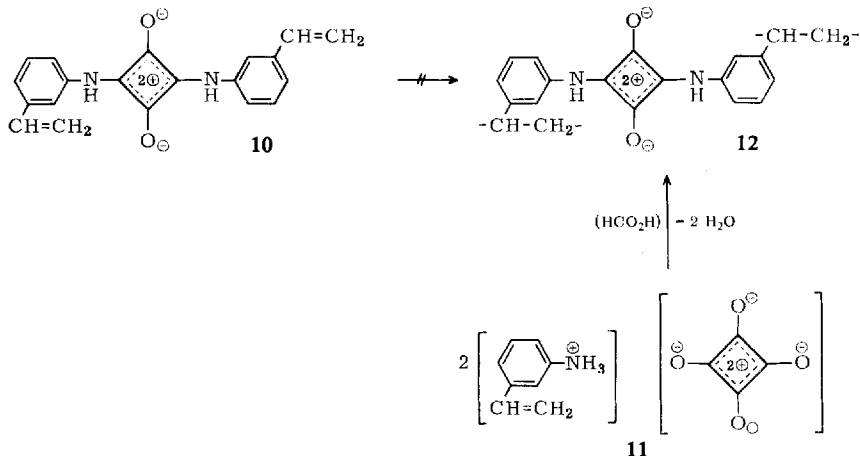
Bei der Isomerisierung von **8b** zu **9** war die Ausbeute erheblich niedriger (nur ca. 10%). Bei dieser „Umlagerung“ wird das 1.2-disubstituierte Cyclobutendion wahrscheinlich durch Spuren Wasser (aus der Schwefelsäure und dem nicht getrockneten *n*-Butanol) unter der katalytischen Einwirkung der Protonen zu QS und dem betreffenden Amin hydrolysiert. Die Ausgangsverbindungen können dann wieder unter ähnlichen Bedingungen wie bei der präparativ durchgeführten Darstellung in Alkoholen<sup>1,2)</sup> zu den QS-1.3-bis-amiden **1** bzw. **9** kondensieren. Ohne Schwefelsäure findet unter sonst gleichen Bedingungen praktisch keine Isomerisierung statt.



#### 4. Versuche der Polymerisation des 1,3-Bis-[3-vinyl-anilino]-cyclobutendiylum-2,4-diolats (**10**)

Alle Versuche, die Vinylverbindung **10** unter kontrollierten Bedingungen zu polymerisieren, scheiterten an der Schwerlöslichkeit dieser Verbindung. So waren bei 100–120° nur ca. 10proz. Lösungen von **10** in DMF erhältlich. In diesen Lösungen konnte **10** weder durch Variation der Temperatur noch des Katalysators zur Polymerisation gebracht werden.

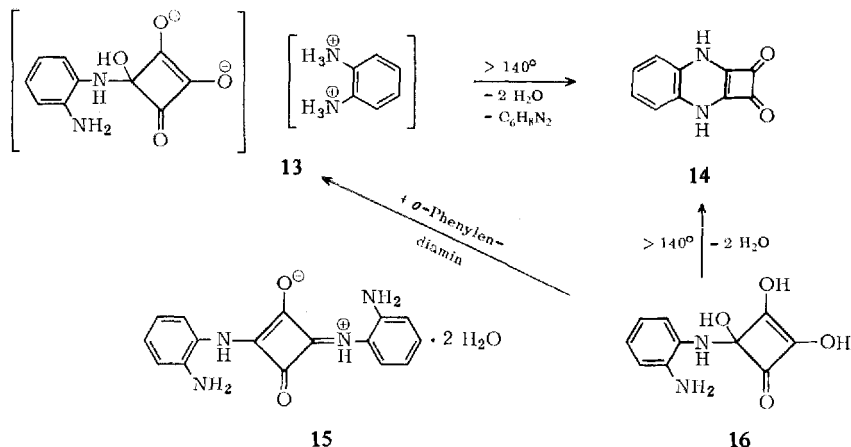
Stellt man dagegen zunächst das Squarat **11** her und löst es in Ameisensäure, so tritt beim Erhitzen unter kontinuierlichem Abdestillieren des Lösungsmittels (unter Normaldruck) etwa gleichzeitig Kondensation und Polymerisation ein: Die zunächst farblose Lösung nimmt allmählich die gelbe Färbung von **10** an und wird zunehmend



viskoser. Schließlich erstarrt der Ansatz zu einem braunen Polymerisat **12**, das durch Dämpfe der Ameisensäure und des bei der Kondensation entstandenen Wassers schaumig aufgetrieben ist. Das Polymerisat ist glasartig spröde, es läßt sich leicht zerreiben und pulverisieren und löst sich nur wenig in DMF oder DMSO. Die im IR-Spektrum von **10** bei 990 und 910/cm auftretenden starken Banden der Deformations- bzw. Waggingschwingung der Vinylgruppen fehlen im Polymerisat **12**.

## 5. Zur Reaktion von QS mit *o*-Phenylendiamin

*Skujins* und *Webb* erhielten bei der Kondensation von QS mit *o*-Phenylendiamin bei einem Molverhältnis von 1 : 1 in verdünnter Schwefelsäure das Cyclobuta[b]-chinoxalin **14**<sup>4)</sup>. Mit dem Molverhältnis 1 : 2 und kurzem Erhitzen in wäßrigem Äthanol erhielten wir das salzartige 1 : 2-Addukt **13**, das beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und *o*-Phenylendiamin in **14** übergeht. *Skujins* und *Webb* geben für **13** die QS-1.3-bis-amid-Struktur **15** an; diese Struktur ist mit dem Übergang in **14** jedoch nicht vereinbar.



Aus äquimolaren Mengen QS und *o*-Phenylendiamin konnte eine stark saure Verbindung isoliert werden (pH-Wert der wäßrigen Lösung 2–3), der nach dem IR-Spektrum und Reaktionen offenbar die Struktur **16** zukommt. Die Struktur eines stark hydrolysierten und damit sauer reagierenden Squarates ist für das Produkt nicht anzunehmen, weil es mit überschüssigem *o*-Phenylendiamin in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur quantitativ in **13** übergeht. Da für die Darstellung der QS-1.3-bis-amide mindestens ein längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung erforderlich ist, kann auch wegen dieses Befundes die Struktur **15** für die von *Skujins* und *Webb* beschriebene Verbindung ausgeschlossen werden. Auch **16** geht — analog zu **13** — beim Erhitzen unter Wasserabspaltung fast quantitativ in **14** über.

Die 1 : 1-Additionsverbindung **16** zeigt selbst als analysenreine Substanz fast ausschließlich breite und unscharfe Absorptionsbanden, ähnlich etwa wie die QS selbst. Eine sehr schwache CO-Bande tritt bei 1800/cm auf, wie sie auch die bei der Kondensation von QS mit Anilin im Molverhältnis 1 : 1 entstehende, ebenfalls stark sauer reagierende Verbindung<sup>1)</sup> zeigt. Im Bereich der Aromatenschwingungen erscheinen von 1400–1650/cm sehr breite Banden, die ebenfalls stark an die Absorption der quasiaromatischen Schwingungen des QS-Systems in diesem Bereich erinnern. Im Bereich der OH- und NH-Streckschwingungen treten drei mittelstarke Banden bei 3390, 3420 und 3500/cm auf. Zwei weitere sehr breite, unscharfe Banden zwischen 2850 und 2580/cm deuten auf starke Wasserstoffbrücken hin. Bei **13** sind ebenfalls im

<sup>4)</sup> S. *Skujins* und G. A. *Webb*, Chem. Commun. **1968**, 598.

Gebiet der OH- und NH-Schwingungen Absorptionen bei 3450, 3350 und 3235/cm zu beobachten, jedoch sind diese Banden hier wesentlich schärfer und intensiver. Auch bei **13** erscheinen OH-Chelationsbanden bei 2850 und 2580/cm. Die Bildung von **14** aus **13** oder **16** verläuft wahrscheinlich über intermediäre cyclische Zwischenverbindungen, bei denen auch die zweite NH<sub>2</sub>-Gruppe unter Aufrichtung der  $\pi$ -Bindung und Wanderung eines Protons (Bildung einer weiteren OH-Gruppe) an die noch verbliebene CO-Gruppe addiert wird.

Versuche, **15** durch Kondensation von QS und *o*-Phenylendiamin unter energischeren Bedingungen darzustellen (z. B. durch mehrstündiges Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure) schlugen fehl, da das Cyclobuta[*b*]chinoxalin **14** offenbar eine sehr große Bildungstendenz besitzt und bevorzugt entsteht. Versuche, **15** durch Reduktion des 1,3-Bis-[2-nitro-anilino]-cyclobutendiylum-2,4-diolates<sup>2)</sup> mit HCl/Sn, SnCl<sub>2</sub> oder CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H/Fe darzustellen, führten zu Substanzgemischen, die u. a. komplexartige Verbindungen mit Sn bzw. Fe enthielten und nicht ohne undefinierbare Folgereaktionen kationenfrei erhalten werden können. Die katalytische Reduktion mit Wasserstoff-Pd/BaSO<sub>4</sub> führte ebenfalls zu einem Gemisch relativ leichtlöslicher Substanzen. Es ist möglich, daß bei dieser Methode auch das Cyclobutendiylum-diolat-System hydriert wird<sup>5)</sup>. Auch mit anderen, für die Reduktion von Nitroverbindungen gängigen Reduktionsmitteln<sup>6)</sup> konnten keine besseren Ergebnisse erzielt werden.

## 6. 1,3-Bis-amino-cyclobutendiylum-2,4-diolate nichtaromatischer Amine

Während die Kondensation von aromatischen Aminen mit Quadratsäure in hochsiedenden Lösungsmitteln bei Protonenüberschuß bereits in siedendem Methanol abläuft, werden unter gleichen Bedingungen aus QS und nichtaromatischen Aminen keine 1,3-Bis-amino-cyclobutendiylum-diolate erhalten. Die sich primär bildenden Squarate der nichtaromatischen Amine sind so stabil, daß sie z. B. auch nach längerem Erhitzen in DMF oder DMSO im allgemeinen noch nicht kondensieren. Offenbar hängt die Bildung derartig stabiler Squarate mit der relativ hohen Basizität der nichtaromatischen Amine ( $pK_B \sim 3-5$ )<sup>7,8)</sup> zusammen. Die Squarate der schwächer basischen aromatischen Amine ( $pK_B \sim 8-12$ )<sup>9)</sup> sind stärker gespalten und unterliegen wesentlich leichter der Kondensation, wobei die durch den Zerfall entstandenen Protonen katalytisch wirken.

Erst bei hoher Temperatur, in siedendem Glycerin oder in der Schmelze der Squarate, gelang die Darstellung von QS-1,3-bis-amiden mit nichtaromatischen Substituenten<sup>10)</sup>. So konnte das 1,3-Dipiperidino-cyclobutendiylum-2,4-diolat (**17**) durch Schmelzkondensation des entsprechenden Squarates bei  $\sim 180^\circ$  dargestellt werden. Diese Kondensationsmethode wurde vor allem auch bei der Darstellung von QS-1,3-polyamiden aus den Squaraten aliphatischer Diamine angewandt<sup>11)</sup>.

<sup>5)</sup> D. G. Farum, B. Webster und A. D. Wolf, Tetrahedron Letters [London] **48**, 5003 (1968).

<sup>6)</sup> Weygand-Hilgetag, Organische Experimentierkunst, S. 620, Barth-Verlag, Leipzig 1964.

<sup>7)</sup> H. K. Hall, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5441 (1957).

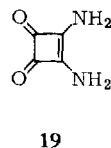
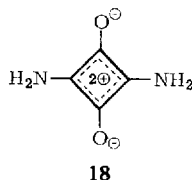
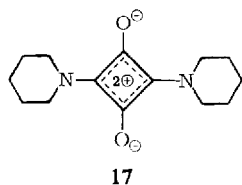
<sup>8)</sup> R. G. Pearson und D. C. Vogelsong, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1038 (1958).

<sup>9)</sup> M. Gillois und P. Rumpf, Bull. Soc. chim. France **1**, 112 (1954).

<sup>10)</sup> G. Manecke und J. Gauger, Tetrahedron Letters [London] **11**, 1339 (1968).

<sup>11)</sup> G. Manecke und J. Gauger, Makromolekulare Chem. **125**, 231 (1969).

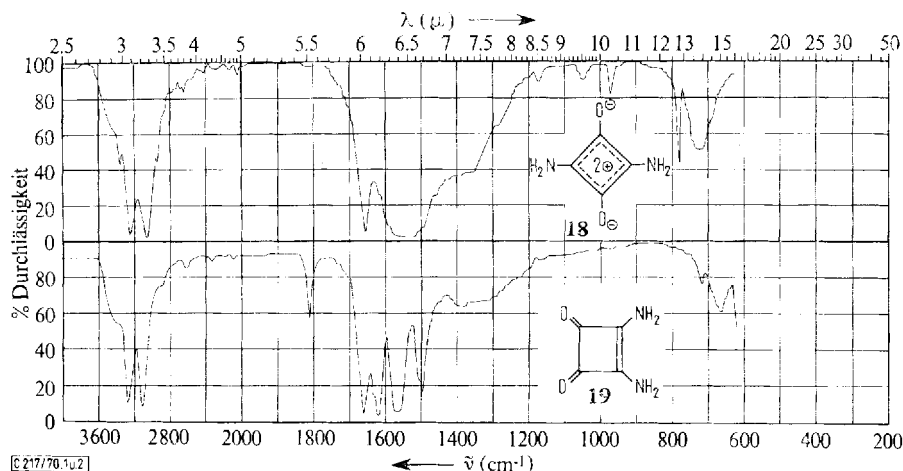
Viele Versuche, die Stammsubstanz **18** der QS-1.3-bis-amide darzustellen, verliefen zunächst erfolglos. In den meisten Fällen widerstand das sehr stabile Ammonium-squarat den Kondensationsversuchen. Unter ganz extremen Bedingungen entstand ein schwarzes Selbstkondensationsprodukt von **18**, dessen Elementaranalyse bisher keine reproduzierbaren Werte lieferte. Ein ähnliches Polykondensat entsteht auch bei



längerem Erhitzen des Ammoniumsquarates in siedendem Glycerin. Es gelang jedoch, durch rechtzeitiges Abschrecken der Lösung die Reaktion zu unterbrechen und eine weitergehende Kondensation zu vermeiden. Die Konstitution des beim Abkühlen der Lösung ausfallenden 1.3-Diamino-cyclobutendiylum-2.4-diolates **18** konnte durch Elementaranalyse und IR-Spektrum gesichert werden.

**17** ist in Alkoholen und Aceton wenig, in DMF und DMSO besser löslich. Auch in Wasser ist die Verbindung mäßig löslich und läßt sich daraus gut umkristallisieren (farblose Nadeln). Die unsubstituierte Verbindung **18** ist ebenfalls in den meisten Lösungsmitteln nur wenig löslich, in DMS oder DMSO reicht die Löslichkeit zum Umkristallisieren aus (bläugelbe, feinkristalline Substanz; **17** schmilzt bei 298°, **18** ist bei 350° noch nicht geschmolzen).

Im IR-Spektrum von **17** fehlt in Übereinstimmung mit der Struktur die NH-Bande. Zwei intensive CH-Banden erscheinen bei 2930 und 2860/cm, eine weitere, sehr



Abbild. 1 und 2. IR-Spektren (KBr-Preßling) 1. des 1.3-Diamino-cyclobutendiylum-2.4-diolats (**18**) und 2. des 1.2-Diamino-cyclobutendions (**19**)

schwache bei 2950/cm. **18** zeigt bei 3250 und 3080/cm zwei starke breite Banden, charakteristisch für acide NH-Gruppen (Abbild. 1). Auch die isomere Verbindung **19** (Abbild. 2) zeigt ähnliche NH-Absorptionen (bei 3300 und 3120/cm)<sup>12)</sup>. Die Verschiebung der NH-Banden von **18** nach kleineren Wellenzahlen kann als Anzeichen dafür gewertet werden, daß die NH-Gruppen des quasiaromatischen QS-1.3-bis-amids **18** saurer sind als die des entsprechenden 1.2-Isomeren **19**. Bei **17** und **18** fehlen in Übereinstimmung mit der Struktur als 1.3-Bis-amino-cyclobutendylium-diolate die Vierring-CO-Banden bei 1770–1840 und 1680–1730/cm.

Den *Chemischen Werken Hüls AG* danken wir für die Überlassung von Quadratsäuren und Quadratsäureestern.

Die vorliegende Arbeit ist aus Mitteln des *ERP-Sondervermögens* gefördert worden, wofür wir dem *Senator für Wirtschaft (Berlin)* unseren Dank aussprechen.

## Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt und die IR-Spektren an KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 237, aufgenommen.

*Kupfer(II)-chelate des 1.3-Bis-[2-hydroxy-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolats 3a*: 1.48 g (0.005 Mol) **1** werden, in 50 ccm Methanol suspendiert, mit 1.12 g (0.02 Mol) *KOH* (in 50 ccm Wasser gelöst) und danach mit *Kupferacetat* (ca. 10% Cu<sup>2+</sup> mehr als ber.) versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht (Raumtemperatur) wird der dunkle, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und erschöpfend mit Methanol extrahiert. Ausb. 1.9 g (83%). Schmp. > 350°.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (455.5) Ber. C 42.19 H 2.67 N 6.16 Gef. C 41.20 H 2.81 N 6.32

Das Kupferchelate des gleichen Liganden **1** als *Diammoniakat 3b* wurde durch Erhitzen einer Lösung von **1** in 25proz. wäßr. *Ammoniak* erhalten (Einwaagen an **1** und *Kupferacetat* wie bei **3a**). Ausb. 1.8 g (79%). Schmp. > 350°.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>·2NH<sub>3</sub> (453.4) Ber. C 42.39 H 3.11 N 12.36 Gef. C 41.61 H 3.29 N 12.51

*Kupfer(II)-chelate des 1.3-Bis-[2-carboxy-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolats 4*: 1.00 g **2** wird mit *Kupferacetat* (ungefähr das Doppelte der ber. Menge) in ca. 20 ccm DMF unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das bräunlich-olivgrüne Chelat abgesaugt, mit DMF ausgekocht (um überschüss. Anteile des Liganden zu entfernen) und erschöpfend mit Methanol extrahiert. Ausb. 1.25 g (86%). Schmp. > 350°.

C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (511.4) Ber. C 42.28 H 2.36 N 5.48 Gef. C 42.20 H 2.23 N 5.53

*Alkaliverbindungen der isomeren 1.3-Bis-[nitro-anilino]-cyclobutendylium-2.4-diolate 7a und 7b*: 0.5 g einer Suspension von **5** bzw. **6**<sup>1,10)</sup> in Äthanol werden mit etwas mehr als der ber. Menge wäßr. *Natronlauge* versetzt. Die allmählich aus der resultierenden tiefgefärbten Lösung ausfallende blaue Substanz **7a** bzw. **7b** wird nach 2 Stdn. abgesaugt und mit Äthanol gewaschen. **7a** bzw. **7b** wurde ohne weitere Reinigung zur Elementaranalyse gegeben, da sich die Substanzen aus aprotischen Lösungsmitteln nur schlecht umkristallisieren lassen und in protonenhaltigen Lösungsmitteln offenbar eine teilweise Protonierung

<sup>12)</sup> S. Cohen und S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1533 (1966).



und Rückbildung von **5** bzw. **6** erfolgt. **7a**: Ausb. 0.40 g (71%), Schmp.  $> 350^\circ$ . **7b**: Ausb. 0.43 g (76%), Schmp.  $> 350^\circ$ .

$\text{Na}_2[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_6]$  (398.3) Ber. C 48.25 H 2.03 N 14.07

**7a**: Gef. C 47.62 H 2.18 N 13.62

**7b**: Gef. C 47.55 H 2.11 N 13.58

*Isomerisierung der QS-1,2-bis-amide 8a bzw. b zu den QS-1,3-bis-amiden 1 bzw. 9*: 0.5 g **8a** bzw. **8b** werden in 30 ccm n-Butanol, dem 3 Tropfen 98proz. Schwefelsäure zugesetzt worden sind, 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das entsprechende 1,3-Isomere **1** bzw. **9** abgesaugt und mit Äthanol mehrmals gewaschen. **1** bzw. **9** sind sogleich analysenrein und zeigen die charakteristischen breiten Absorptionen des Cyclobutendiylum-diolat-Systems im Bereich von 1500–1650/cm. Die C=O-Banden der Cyclobutendion-Isomeren tauchen nicht mehr auf.

*Squarat 11 aus QS und m-Amino-styrol*: 1.14 g (0.01 Mol) QS werden durch Erhitzen in ca. 50 ccm  $\text{CH}_3\text{OH}$  gelöst, die Lösung auf  $20-30^\circ$  abgekühlt und 2.38 g (0.02 Mol) m-Amino-styrol hinzugegeben. Das farblose Salz wird abgesaugt und i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet. Ausb. 3.20 g (91%). **11** geht beim Erhitzen allmählich in **10** über.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$  (352.4) Ber. C 68.17 H 5.72 N 7.95 Gef. C 68.12 H 5.65 N 7.92

*Darstellung des Polymeren 12*: 0.5 g **11** werden in 5 ccm Ameisensäure gelöst und die Lösung bis zum Sieden (unter Normaldruck) erhitzt. Beim nachfolgenden kontinuierlichen Abdestillieren des Lösungsmittels tritt etwa gleichzeitig Kondensation und Polymerisation ein, wobei sich die Lösung zunächst gelb, dann braun färbt und zunehmend viskoser wird. Schließlich erstarrt das Polymerisat zu einem schaumigen, spröden Harz. Die im IR-Spektrum von **11** und **10** bei 990 und 910/cm auftretenden Vinylbanden fehlen im Polymeren **12**. Ausb. prakt. quantitativ. Schmp.  $> 350^\circ$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (316.4) Ber. C 75.93 H 5.10 N 8.85 Gef. C 76.05 H 5.05 N 8.82

*1: 2-Additionsverbindung 13 aus QS und o-Phenylendiamin*: 1.14 g (0.01 Mol) QS werden in 25 ccm ca.  $80^\circ$  heißem Wasser, 2.16 g (0.02 Mol) o-Phenylendiamin in 600 ccm Äthanol gelöst und die Lösungen vereinigt. Im Rotationsverdampfer wird anschließend bei  $30^\circ$  bis auf ca. 80 ccm eingengt. Ausb. 2.8 g (85%) farblose, stark lichtbrechende Kristalle von **13**. Beim Erhitzen Kondensation zu **14**. Gleichzeitig sublimiert das zweite Mol o-Phenylendiamin ab (IR-spektroskopisch nachgewiesen).

**13**:  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$  (330.3) Ber. C 58.18 H 5.49 N 16.96 Gef. C 58.33 H 5.44 N 17.12

*1: 1-Additionsverbindung 16 aus QS und o-Phenylendiamin*: 1.14 g (0.01 Mol) QS werden in 25 ccm ca.  $80^\circ$  heißem Wasser, 1.08 g (0.01 Mol) o-Phenylendiamin in 400 ccm Äthanol gelöst und die Lösungen vereinigt. Im Rotationsverdampfer wird anschließend i. Vak. bei ca.  $30^\circ$  bis auf ungef. 50 ccm eingengt. Die farblose Substanz fällt gut kristallisiert aus. Ausb. (nach Aufarbeitung des Filtrats) 1.80 g (81%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  (222.2) Ber. C 54.05 H 4.56 N 12.61 Gef. C 53.91 H 4.61 N 12.46

Beim Erhitzen kondensiert **16** zu 1,2-Dioxo-1,2,3,8-tetrahydro-cyclobuta[b]chinoxalin (**14**).

*1,3-Dipiperidino-cyclobutendiylum-2,4-diolat (17)*: 1.14 g (0.01 Mol) QS werden in 2 ccm Wasser durch Rühren suspendiert und unter Eiskühlung 1.7 g Piperidin hinzugefügt. Die Lösung wird soweit i. Vak. eingengt, bis ein Öl resultiert. Dieses wird in einem 25-ccm-Kölbchen in ein auf  $110^\circ$  vorgeheiztes Glycerinbad getaucht und schwaches Vakuum angelegt, um das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Die Temperatur wird

im Verlauf von ca. 30 Min. bis auf 200° gesteigert. Ab ~140° tritt lebhafte Bläschenbildung im Öl ein, die nach ungef. 15 Min. fast aufhört. Nach 20—25 Min. erstarrt der Ansatz zu einem Kristallbrei. Nach dem Abkühlen wird mit 25 ccm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O (1 : 1) versetzt, zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst ist (die Lösung ist durch Nebenprodukte rot gefärbt) und im Rotationsverdampfer weitgehend eingengt. Die fast farblosen, leicht rötlich verfärbten Kristalle werden abgesaugt und i. Vak. bei 50° getrocknet. Schmp. 298° (aus Wasser). Ausb. 1.55 g (64%).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (248.3) Ber. C 67.72 H 8.12 N 11.28 Gef. C 67.69 H 8.37 N 11.29

*1,3-Diamino-cyclobutendiylum-2,4-diolat (18)*: 0.3 g Ammoniumsquat<sup>12)</sup> werden in 3 ccm siedendem Glycerin bis zur Gelbfärbung erhitzt (ca. 10 Min.). Dann läßt man bis auf etwa 80° abkühlen. Nach 2 Stdn. wird der blaßgelbe, feinkristalline Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit Wasser und danach mit Aceton gewaschen. Ausb. 0.05 g (22%). Schmp. (aus DMF) >350°, ab ~300° Dunkelfärbung.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (112.1) Ber. C 42.86 H 3.59 N 25.00 Gef. C 43.22 H 3.51 N 24.14

[217/70]

---