

Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 992–998 (1985)

Darstellung, Reaktivität und spektroskopische Eigenschaften von Chlorformamidinen aus Quadratsäuredichlorid¹⁾

Gerwalt Zinner* und Johann Grünefeld

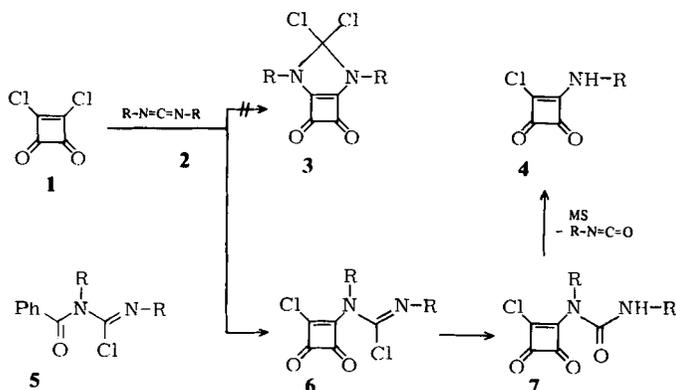
Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität, Beethovenstraße 55, D-3300 Braunschweig
Eingegangen am 29. August 1984

Umsetzung von Carbodiimiden mit Quadratsäuredichlorid (**1**) führt zu Chlorformamidinen **6**, die zu Alkylharnstoffen des Typs **7** bzw. zu Diarylharnstoffen und Quadratsäure hydrolysiert werden.

Syntheses, Reactivities, and Spectroscopic Properties of Chloroformamidines from Squaric Acid Dichloride

Reactions of carbodiimides with squaric acid dichloride (**1**) lead to chloroformamidines **6** which are hydrolyzed to yield ureas of type **7** or diarylureas and squaric acid.

Wie wir kürzlich fanden²⁾, reagiert Quadratsäuredichlorid (**1**) mit Carbodiimiden **2** nicht als „gekreuztvinyloges Analogon“ des Oxalsäuredichlorids unter Addition zu den geminalen Dichlorbicyclen **3**, vielmehr setzt es sich mit nur einer der beiden Chlorid-Funktionen zu den Chlorformamidinen **6** um. Das zweite ringständige Chlor erwies sich beim nachfolgenden Verseifen der Chlorformamidin-Komponente zum betreffenden Harnstoff **7** als hydrolysebeständig. Dies zeigt einmal mehr, daß dem Quadratsäuredichlorid eben *nicht immer* die ihm zugeschriebenen „typischen Eigenschaften eines Säurechlorids“⁽³⁾ zukommen.



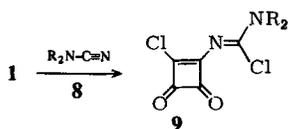
R: **a** = Isopropyl, **b** = Cyclohexyl

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Chlorformamide **6** zeigt sich deutlich die Nichtäquivalenz⁴⁾ der beiden Alkylgruppen. Eine Zuordnung der Signale wurde u.W. nur im Falle des Additionsproduktes von Cyanursäurechlorid an Dicyclohexylcarbodiimid von *Miyas-hita* und *Pauling*⁵⁾ getroffen. Dieser konnten wir uns jedoch nicht anschließen, denn nach unserer Meinung sollten umgekehrt die Absorptionen der Imin-C-1-Protonen tieferfeldig liegen als die betreffenden der Amin-Gruppe, was sich auch aus der referierenden Literatur⁶⁾ ergibt (mit $\delta = 4,9$ ppm für $[>\text{CH-N}=\text{C}<]$). Bei unserem Isopropyl-Derivat **6a** lagen die beiden (CH)-Multipletts bei $\delta = 3,94$ und $4,80$ ppm; die Bestätigung unserer Zuordnung ergab sich mit Hilfe des aus Benzoylchlorid und **2a** erhältlichen Chlorformamids **5a**⁷⁾, in dessen Spektrum die betreffenden Multipletts bei $\delta = 3,62$ und $4,76$ ppm auftreten. Die gut übereinstimmenden Resonanzen im tieferen Feld sind also dem in beiden Substanzen enthaltenen Strukturelement $[(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH-N}=\text{C}(\text{Cl})-]$ zuzuordnen, während sich die beiden anderen Isopropylgruppen aufgrund der am gleichen (Amin-) N-Atom stehenden unterschiedlichen Gruppen (in **5a** Benzoyl, in **6a** Chlordioxocyclobutenyl) in ihrer Lage deutlich unterscheiden, auch hinsichtlich der (CH_3) -Dubletts (0,87 und 1,41 bei **5a**, 1,27 und 1,45 bei **6a**).

Ein Massenspektrum wurde wegen der hohen Hydrolyseempfindlichkeit der Chlorformamidin-Derivate **6** nur vom Harnstoff-Derivat **7a** aufgenommen. Nach Abspaltung von *Isopropylisocyanat* zu **4a** zeigt es das für Quadratsäure-Derivate typische Fragmentierungsverhalten⁸⁾ (s. Exp. Teil).

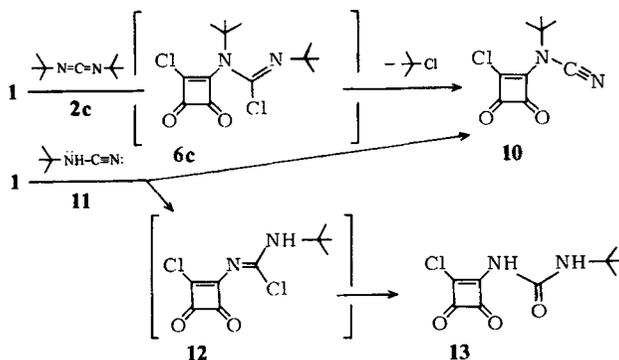
Da bei der äquimolaren Umsetzung von Quadratsäuredichlorid (**1**) und den angewandten Carbodiimiden **2** statt der Produkte **3** einer Cycloaddition nur die Chlorformamide **6** unter Erhalt des zweiten ringständigen Chlors gebildet wurden, haben wir versucht, durch Erhöhung der Temperatur und Anwendung von doppelt molaren Mengen an Carbodiimid wenigstens eine zweite Chlorformamidin-Komponente zu erhalten. Isoliert wurden aber auch hierbei nur die Einfach-Chlorformamide **6** und in geringen Mengen deren Harnstoffprodukte **7**.

Eine gleichartige Reaktion fanden wir in der Gruppe der Carbodiimide **2** struktur- und funktionsisomeren dialkylierten Cyanamide **8**. Auch mit dem einfachsten und sterisch nicht gehinderten Dimethyl-Derivat ließ sich eine Reaktion mit 2 mol nicht erreichen, es entstand nur das Einfach-Additionsprodukt **9a** dieses an anderen Vertretern kürzlich erstmals von *Ried* und Mitarb.⁹⁾ beschriebenen Chlorformamidin-Typs. Da bei diesem die $(\text{C}=\text{N})$ -Doppelbindung mit der Cyclobuten- $(\text{C}=\text{C})$ -Doppelbindung konjugiert ist, zeigt sich hier sogar die $(\text{Cl}-\text{C})$ -Bindung der Chlorformamidin-Teilstruktur als „ungewöhnlich hydrolysebeständig“⁹⁾. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten der aus Carbodiimiden gebildeten Chlorformamide des Typs **6**.

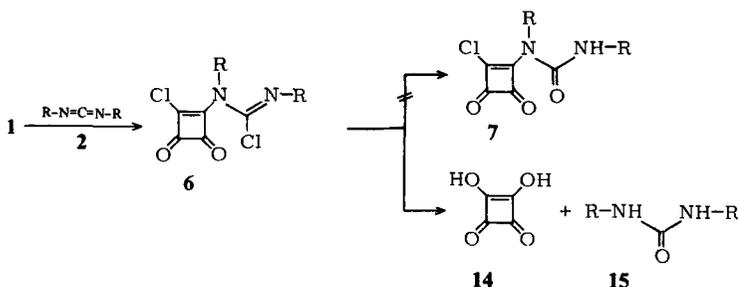


a: R = Methyl

Aus der Umsetzung von Quadratsäuredichlorid (**1**) mit Di-*tert*-butylcarbodiimid (**2c**) wurde zwar ein einziges und einheitliches Reaktionsprodukt isoliert, bei dem es sich aber nicht um die erwartete Verbindung **6c** handelte. Vielmehr erwies es sich aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften und der Elementaranalyse als unter Abspaltung von *tert*-Butylchlorid entstandenes Cyanamid-Derivat **10**, das authentisch auch aus *tert*-Butylcyanamid (**11**)¹⁰ und Quadratsäuredichlorid hergestellt wurde, wobei es allerdings nur in einer Ausbeute von 10 % anfiel. Als Hauptprodukt ließ sich durch säulenchromatographische Trennung mit 70 % Ausbeute das Harnstoff-Derivat **13** isolieren, dessen Entstehung aus dem Verhalten von **11** als ambivalentes Nucleophil erklärt werden kann: Während bei dem zu **10** führenden Reaktionsweg *Substitution* des N-H am schwach nucleophilen „Amid“-N erfolgt, tritt an der (den stärker nucleophilen Stickstoff enthaltenden) Nitrilgruppe eine *Addition* zum Chlorformamidin **12** ein, das offenbar bereits durch Luftfeuchtigkeit zum Harnstoff-Derivat **13** verseift wird. Auch hier zeigt sich sehr deutlich der grundlegende Reaktivitätsunterschied gegenüber dem *Oxalsäuredichlorid*, das auch gegenüber dem *tert*-Butylcyanamid (**11**) glatt und quantitativ zum geminalen Dichlorimidazolidindion-Derivat als Produkt einer cyclisierenden Zweifach-Addition reagiert¹⁰.

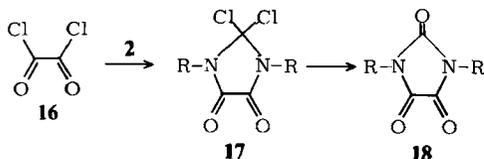


In der Reihe *aromatisch*-substituierter Carbodiimide wurden die entsprechenden Chlorformamidine **6d,e,f** aus der Reaktion mit Diphenylcarbodiimid sowie seinen 4,4'-Dimethoxy- und 3,3'-Dichlor-Derivaten, nicht aber **6g** aus 4,4'-Dinitrodiphenylcarbodiimid erhalten. Die Chlorformamidine **6d,e,f** der aromatischen Reihe zeigen aber ein ganz anderes Verhalten bei der Hydrolyse mit überschüssigem Wasser als, wie vorstehend beschrieben, die aliphatisch-substituierten Vertreter. Es wurden nicht wie bei diesen die durch alleinige Hydrolyse der Chlorformamidin-Komponente gebildeten Harnstoff-Derivate **7** aufgefunden, vielmehr entstanden unter stöchiometrischem Verbrauch von 3 mol Wasser die in Substanz isolierten Diarylharnstoffe **15** neben Quadratsäure (**14**), die sich in Lösung durch DC und Farbreaktion mit Eisen(III)-Ionen nachweisen ließ. Mit dieser leichten Abspaltbarkeit bei der Hydrolyse stimmt auch das massenspektrometrische Verhalten von **6d** überein: bei 90°/70 eV tritt nur ein mit 1 % Intensität schwach ausgeprägter Molpeak auf, und neben der üblichen Abspaltung von (CO)-Fragmenten ist der stufenweise Verlust an Chlor zu beobachten.



R: **d** = Phenyl
e = 4-Methoxyphenyl
f = 3-Chlorphenyl
g = 4-Nitrophenyl

Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die höhere Reaktivität des Oxalsäuredichlorids (16) ausreicht, um auch mit 4,4'-Dinitrodiphenylcarbodiimid (2g) sogar bei Raumtemperatur quantitativ den geminalen Dichlorocycclus 17g zu bilden, der sich bei der Hydrolyse „normal“ verhält und ohne Spaltung zur disubstituierten Parabensäure 18g führt, in der die Harnstoff-Struktur einbezogen ist¹¹⁾.



Von den hier in Umsetzungen mit Quadratsäuredichlorid (1) eingesetzten aromatischen Carbodiimiden hatten wir dieses Reaktionsverhalten gegenüber Oxalsäuredichlorid (16) schon für 2d früher beschrieben¹²⁾ und auch für 2e und 2f konnte es bei den diese Reihe ergänzenden Versuchen jetzt erwartungsgemäß bestätigt werden.

Experimenteller Teil

Es wurden wasserfreie Lösungsmittel verwendet, Petrolether mit Siedebereich bis 40°. SC mit Silica Woelm® 100-200, Akt. I; DC auf DC-Folien Polygram® Sil G/UV₂₅₄ von Macherey-Nagel.

1. Umsetzung von Quadratsäuredichlorid (1) mit Carbodiimiden (2)

Je 10 mmol 1 und 2, beide in je 20 ml Dichlormethan gelöst, wurden bei Raumtemp. zusammengegeben und über Nacht stehengelassen, dann entfernte man das Lösungsmittel i. Vak., nahm das verbleibende Öl in wenig Ether auf und reinigte es sc (Füllhöhe 20 cm) durch Elution mit Ether + Petrolether (2 + 1). Man erhielt:

a) aus Diisopropylcarbodiimid (**2a**): *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-diisopropylchlorformamidin (**6a**), gelbes Öl, n_D^{20} 1.514, Ausb. 90 % (2.5 g). $C_{11}H_{14}Cl_2N_2O_2$ (277.2) Ber. C 47.7 H 5.09 N 10.1 Gef. C 48.1 H 5.22 N 9.7. – IR(Film): 1795, 1750 (C=O), 1670 cm^{-1} (C=N). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 1.27 (d; 2 CH₃), 1.45 (d; 2 CH₃), 3.95 (m; CH), 4.80 (m; CH).

b) aus Dicyclohexylcarbodiimid (**2b**): *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-dicyclohexylchlorformamidin (**6b**), gelbes Öl, n_D^{20} 1.553, Ausb. 87 % (3.1 g). $C_{17}H_{22}Cl_2N_2O_2$ (357.3) Ber. C 57.1 H 6.20 N 7.8 Gef. C 56.7 H 6.42 N 7.5. – IR(Film): 1790, 1750 (C=O), 1670 cm^{-1} (C=N). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 1.05–2.20 (m; 10 CH₂), 3.70 (m; CH), 4.35 (m; CH).

c) aus Diphenylcarbodiimid (**2d**): *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-diphenylchlorformamidin (**6d**), gelbe Nadeln, Schmp. 107–108°, Ausb. 93 % (3.2 g). $C_{17}H_{10}Cl_2N_2O_2$ (344.2) Ber. C 59.1 H 2.92 Cl 20.5 N 8.1 Gef. C 59.1 H 2.73 Cl 20.5 N 8.2. – IR(KBr): 1800, 1760 (C=O); 1655 cm^{-1} (C=N). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 7.10–7.70 (m, 10H arom.). – MS(70eV, 90°): *m/e* = 344 (1% M⁺), 316 (39% M⁺ – CO), 281 (100% 316 – Cl), 253 (16% 281 – CO), 218 (14% 253 – Cl), 178 (36%), 150 (42%), 138 (89%), 77 (92%).

d) aus Di(4-methoxyphenyl)carbodiimid (**2e**): *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-di(4-methoxyphenyl)chlorformamidin (**6e**), gelbe Blättchen, Schmp. 52–55°, Ausb. 79 % (3.2 g). $C_{19}H_{14}Cl_2N_2O_5$ (405.2) Ber. C 56.3 H 3.48 Cl 17.5 N 6.9 Gef. C 55.8 H 3.45 Cl 17.4 N 6.5. – IR(KBr): 1800, 1760 (C=O), 1660 cm^{-1} (C=N). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 4.75 (s; OCH₃), 4.90 (s; OCH₃), 6.80–7.60 (m; 8H arom.).

e) aus Di(3-chlorphenyl)carbodiimid (**2f**): *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-di(3-chlorphenyl)chlorformamidin (**6f**), gelbe Blättchen, Schmp. 38–40°, Ausb. 75 % (3.1 g). $C_{17}H_8Cl_4N_2O_2$ (414.1) Ber. C 49.3 H 1.95 Cl 34.3 N 6.8 Gef. C 48.9 H 1.92 Cl 34.4 N 6.4. – IR(Film): 1800, 1760 (C=O), 1660 cm^{-1} (C=N). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 7.05–7.75 (m; 8H arom.).

2. *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-diisopropylharnstoff (**17a**)

1.39 g (5 mmol) **6a** wurden in 20 ml Dioxan nach Zusatz von 10 ml Wasser 10 min zum Rückfluß erhitzt; nach Einengen i. Vak. verbleibt ein im Kühlschrank kristallisierendes Öl. Aus Methanol gelbliche Nadeln, Schmp. 110–112°, Ausb. 70 % (0.9 g). $C_{11}H_{15}ClN_2O_3$ (258.7) Ber. C 51.1 H 5.84 Cl 13.7 N 10.8 Gef. C 50.9 H 5.76 Cl 13.9 N 10.8. – IR(KBr): 3280 (NH), 1790, 1750, 1675 cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR(*d*₆-DMSO): δ (ppm) = 1.15 (d; 2 CH₃), 1.35 (d; 2 CH₃), 3.85 (m; CH), 4.55 (m; CH), 8.35 (d, NH, verschwindet nach Zusatz von D₂O und CF₃COOH). – MS (70 eV, 100°): *m/e* = 258 (3% M⁺), 230 (5% M⁺ – CO), 215 (20% M⁺ – C₃H₇), 195 (93%), 173 (82% M⁺ – C₃H₇–NCO), 145 (92% 173 – CO), 117 (87% – 173 – 2 CO), 102 (100%).

3. *N*¹-(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-dicyclohexylharnstoff (**17b**)

Aus 1.79 g (5 mmol) **6b** analog 2. Aus Ethanol/Wasser gelbliche Kristalle, Schmp. 133–135°, Ausb. 77 % (1.3 g). $C_{17}H_{23}ClN_2O_3$ (338.3) Ber. C 60.3 H 6.84 Cl 10.4 N 8.2 Gef. C 60.5 H 6.88 Cl 10.5 N 8.2. – IR(KBr): 3290 (NH), 1790, 1730, 1670 (Schulter) cm^{-1} (C=O). – ¹H-NMR(*d*₆-DMSO): δ (ppm) = 1.00–2.05 (m; 10 CH₂), 3.50 (m; CH), 4.20 (m; CH), 8.40 (d; NH, verschwindet nach Zusatz von D₂O und CF₃COOH).

4. *N*¹-Benzoyl-*N*¹,*N*²-diisopropylchlorformamidin (**5a**)

1.26 g (10 mmol) **2a** und 1.41 g (10 mmol) Benzoylchlorid wurden ohne Lösungsmittel zusammengegeben und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Beim Versuch der Destillation des erhaltenen Öls erfolgte teilweiser Zerfall in die Edukte⁷⁾. IR (Film): 1680 (C=O), 1655 cm^{-1} (C=N). – ¹H-NMR(CDCl₃): δ (ppm) = 0.87 (d; 2 CH₃), 1.41 (d; 2 CH₃), 3.62 (m; CH), 4.76 (m; CH), 7.22–7.68 (m; 5H arom.).

5. *N*²-(2-Chlor,3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)-*N*¹,*N*²-dimethylchlorformamidin (**14a**)

1.51 g (10 mmol) **1** und 1.40 g (20 mmol) Dimethylcyanamid (**8a**) wurden ohne Lösungsmittel bei Raumtemp. zusammengegeben (Dunkelfärbung) und 5 h stehengelassen. Die Reinigung des erhaltenen Öls erfolgte sc (Füllhöhe 20 cm) mit Dichlormethan, den nach Einengen des Eluats verbleibenden Rückstand wusch man mit wenig Ether. Gelbliche Nadeln, Schmp. 98–100°, Ausb. 86 % (1.9 g). C₇H₆Cl₂N₂O₂ (221.0) Ber. C 38.0 H 2.74 Cl 32.1 N 12.7 Gef. C 38.1 H 2.74 Cl 31.7 N 12.9. – IR (KBr): 1780, 1735 (C=O), 1620 cm⁻¹ (C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 3.43 (s; 2 CH₃).

6. *N*-(*tert*-Butyl)-*N*-(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)cyanamid (**10**)

Analog 1. aus 1.54 g (10 mmol) Di(*tert*-butyl)carbodiimid (**2c**). Gelbliche Kristalle, Schmp. 112–114° (Zers.), Ausb. 81 % (1.7 g). C₉H₉ClN₂O₂ (212.6) Ber. C 50.8 H 4.27 Cl 16.7 N 13.2 Gef. C 50.8 H 4.27 Cl 16.7 N 13.2. – IR (KBr): 2220 (C≡N), 1800, 1760 (Schulter) cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.62 (s; 3 CH₃). – MS (70 eV, 70°): m/e = 212 (58 % M⁺), 184 (20 % M⁺ – CO), 156 (21 % M⁺ – 2 CO), 128 (71 %), 93 (92 % 57 (100 % C₄H₉⁺).

7. Umsetzung von Quadratsäuredichlorid (**1**) mit (*tert*-Butyl)cyanamid (**11**)

Zu 3.02 g (20 mmol) **1** in 20 ml Ether tropfte man 1.96 g (20 mmol) **11**¹⁰⁾ und 2.02 g (20 mmol) Triethylamin (TEA) in 30 ml Ether (Rühren, Eiskühlung) und rührte noch 1 h bei Raumtemp. weiter. Nach Abtrennen des TEA-HCl und Einengen des Filtrats i. Vak. erhielt man ein braunes Öl, das an der Luft HCl-Nebel bildet. Es wurde in Ether aufgenommen und sc (Füllhöhe 50 cm) aufgearbeitet.

a) Elution mit Ether/Petrolether (1 + 3) ergab ein Öl, aus dem nach Zugabe von Petrolether, Filtration und Einengen des Filtrats 0.4 g (10 %) **10** erhalten wurden, übereinstimmend mit der nach 6. erhaltenen Substanz.

b) Anschließende Elution mit 200 ml Ether ergab 3.2 g (69 %) *N*-(*tert*-Butyl)-*N*'-(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobutenyl)harnstoff (**13**), farblose Kristallnadeln, Schmp. 173–175° (Zers.). C₉H₁₁ClN₂O₃ (230.7) Ber. C 46.9 H 4.81 Cl 15.4 N 12.1 Gef. C 46.4 H 4.71 Cl 15.0 N 12.1. – IR (KBr) 3480, 3160 (NH), 1800, 1745, 1690 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.43 (s; 3 CH₃), 7.53 (breit; NH), 10.46 (breit; NH). – MS (70 eV, 110°): m/e = 230 (1 % M⁺), 215 (22 % M⁺ – CH₃), 202 (74 % M⁺ – CO), 174 (41 % M⁺ – 2 CO), 57 (100 % C₄H₉⁺).

8. Umsetzung von Oxalsäuredichlorid (**16**) mit Carbodiimiden (**2**)

Zu 5 mmol **2** in 30 ml Dichlormethan tropfte man langsam unter Rühren 0.63 g (5 mmol) **16** (Raumtemp.), entfernte das Lösungsmittel i. Vak., nahm den Rückstand in Dioxan auf und versetzte mit Wasser bis zur leichten Trübung; Auskristallisieren im Kühlschrank. Man erhielt:

a) aus **2e**: 1,3-Di(4-methoxyphenyl)-2,4,5-imidazolidintrion (**18e**), farblose Nadeln, Schmp. 152–153° (Lit.¹³⁾ 151°), Ausb. 86 % (1.4 g). C₁₇H₁₄N₂O₅ (326.3) Ber. C 62.6 H 4.32 N 8.6 Gef. C 62.6 H 4.73 N 8.5. – IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (d₆-DMSO): δ (ppm) = 3.83 (s; 2 OCH₃), 6.85–7.45 (m; 8 H arom.).

b) aus **2f**: 1,3-Di(3-chlorphenyl)-2,4,5-imidazolidintrion (**18f**), farbloses Pulver, Schmp. 253–255° (Lit.¹⁴⁾ 255–256°), Ausb. 90 % (1.5 g). C₁₅H₈Cl₂N₂O₃ (355.2) Ber. C 53.8 H 2.41 Cl 21.2 N 8.4 Gef. C 53.5 H 2.28 Cl 21.0 N 8.3. – IR (KBr): 1785 (Schulter), 1725 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR (d₆-DMSO): δ (ppm) = 7.03–7.95 (m; 8 H arom.).

9. Hydrolyse der N^1 -(2-Chlor-3,4-dioxo-1-cyclohexenyl)- N^1, N^2 -diarylchlorformamide **6d, e, f**

Jeweils 5 mmol **6d, 6e, 6f** (s. unter 1.) wurden in 20 ml Dioxan gelöst, mit 5 ml Wasser versetzt, 14 d bei Raumtemp. aufbewahrt und dann zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Man erhielt:

a) aus **6d**: N, N' -Diphenylharnstoff (**15d**), farblose Nadeln, Schmp. 233–235° (Lit.¹⁵ 235°), Ausb. 66 % (0.7 g).

b) aus **6e**: N, N' -Di(4-methoxyphenyl)harnstoff (**15e**), farblose Kristalle, Schmp. 240–242° (Lit.¹⁶ 242°), Ausb. 58 % (0.7 g).

c) aus **6f**: N, N' -Di(3-chlorphenyl)harnstoff (**15f**), farblose Kristalle, Schmp. 244–245° (Lit.¹⁴ 245–246°).

Aus den Mutterlaugen ließ sich keine definierte Substanz isolieren, jedoch ließ sich Quadratsäure (**14**) durch DC sowie Farbreaktion mit Eisen(III)-chlorid nachweisen.

Literatur

- 1 Teil der Dissertation *Johann Grünefeld*, Braunschweig 1984.
- 2 G. Zinner und J. Grünefeld, *Chem. Ztg.* **106**, 377 (1966).
- 3 G. Maahs und P. Hegenberg, *Angew. Chem.* **78**, 927 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 888 (1966).
- 4 W. T. Brady und R. A. Owens, *J. Org. Chem.* **42**, 3220 (1977).
- 5 K. Miyashita und L. Pauling, *J. Org. Chem.* **41**, 2032 (1976).
- 6 R. M. Silverstein, G. C. Basler und T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4. Aufl., Wiley, New York 1981.
- 7 K. Hartke und E. Palou, *Chem. Ber.* **99**, 3155 (1966).
- 8 G. R. Griffiths, M. D. Rowe und G. A. Webb, *J. Mol. Struct.* **8**, 363 (1971).
- 9 W. Ried, H. Dietschmann und H.-E. Erle, *Synthesis* **1980**, 619; W. Ried und H. Dietschmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1009.
- 10 G. Zinner und V. Kleinau, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **311**, 704 (1978).
- 11 H. Gross und G. Zinner, *Chem. Ber.* **106**, 2315 (1973).
- 12 G. Zinner und R. Vollrath, *Chem. Ber.* **103**, 766 (1970).
- 13 R. Beckert und R. Mayer, *J. Prakt. Chem.* **324**, 227 (1982).
- 14 T. L. Patton, *J. Org. Chem.* **32**, 383 (1967).
- 15 W. Weith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **9**, 820 (1876).
- 16 G. Lepore, S. Migdal, D. E. Blagdon und M. Goodman, *J. Org. Chem.* **38**, 2590 (1973).