

Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen; 15. Mitteilung.¹ Meerwein-Arylierung von Semiquadratsäure und Semiquadratsäureamiden. Eine allgemeine Darstellungsmethode von 3-Aryl-4-hydroxy- und 3-Amino-4-aryl-3-cyclobuten-1,2-dionen

Arthur H. Schmidt,² Günter Schmitt,² Heike Diedrich³

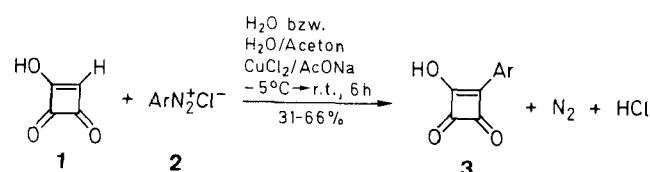
Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11–15, D-6200 Wiesbaden, Federal Republic of Germany

Oxocarbons and Related Compounds; Part 15. Meerwein-Arylation of Semisquaric Acid and Semisquaric Amides. A General Method for the Preparation of 3-Aryl-4-hydroxy- and 3-Amino-4-aryl-3-cyclobutene-1,2-diones

Meerwein-arylation of semisquaric acid (**1**) and semisquaric amides **4** has been found to afford general routes to 3-aryl-4-hydroxy-3-cyclobutene-1,2-diones **3** and 3-amino-4-aryl-3-cyclobutene-1,2-diones **5**, respectively.

Im Rahmen von Untersuchungen über Cyclobutendione⁴ entwickelten wir⁵ eine einfache, leistungsfähige Synthese von Semiquadratsäure **1** (3-Hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion; „Moniliformin“)⁶. Hierauf aufbauend haben wir eine systematische Untersuchung der Chemie der Semiquadratsäure **1** und ihrer Derivate⁷ in Angriff genommen und bisher deren Umsetzung mit N-Nucleophilen ausführlich beschrieben^{5,8}. Wir berichten nachstehend über die Arylierung von Semiquadratsäure **1** und Semiquadratsäureamiden **4**⁸ mittels Aryldiazoniumchloriden („Meerwein-Arylierung“).

Die Umsetzungen wurden unter den gängigen Bedingungen^{9,10} der Meerwein-Reaktion durchgeführt: Die wäßrige Lösung eines Aryldiazoniumchlorides **2a–j** wurde zu einer gekühlten Lösung von Semiquadratsäure (**1**), Natriumacetat und Kupfer(II)-chlorid in Wasser oder Wasser/Aceton gefügt (Schema A). Hierbei setzte Stickstoff-Entwicklung und Ausfällung eines Niederschlages ein. Der Ansatz wurde dann bei Raumtemperatur noch ca. 6 Stunden gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde umkristallisiert und – mit Ausnahme von **3a** und **b** – zur Erzielung von Analysenreinheit in NaOH gelöst und mit HCl gefällt¹¹. Die so erhaltenen 4-Aryl-3-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione **3a–j** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.



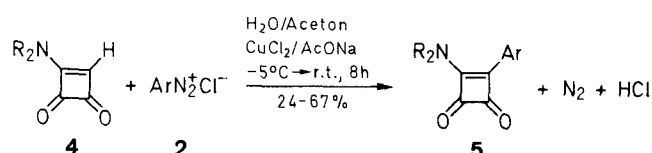
2, 3	Ar	2, 3	Ar
a	Ph	f	4-FC ₆ H ₄
b	4-MeC ₆ H ₄	g	4-ClC ₆ H ₄
c	4-MeOC ₆ H ₄	h	3-ClC ₆ H ₄
d	4-NO ₂ C ₆ H ₄	i	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃
e	4-HO ₂ CC ₆ H ₄	j	4-BrC ₆ H ₄

Schema A

Eine Ausdehnung der Meerwein-Arylierung auf Semiquadratsäurebutylester gelang nicht. Bei der Einwirkung von 4-Chlorbenzoldiazoniumchlorid (**2g**) auf Semiquadratsäurebutylester (2 h; Raumtemperatur) wurde der Ester unverändert zurückgewonnen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit (5 h) bei gleichzeitiger Erhöhung der

Reaktionstemperatur (35°C) bewirkte Esterhydrolyse, und es wurde 4-Chlorphenyl-3-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (**3g**) in 45% Ausbeute erhalten.

Demgegenüber ließen sich die Semiquadratsäureamide **4a–c**⁸ in Wasser/Aceton problemlos mittels Aryldiazoniumchloriden **2** arylieren (Schema B). Die Anwendungsbreite des Verfahrens wird durch die in Tabelle 2 aufgeführten 3-Amino-4-aryl-3-cyclobuten-1,2-dione **5a–k** belegt.



4	R ₂ N	5	R ₂ N	Ar
a	Me ₂ N	a	Me ₂ N	4-MeC ₆ H ₄
b	Et ₂ N	b	Me ₂ N	4-MeOC ₆ H ₄
c	O(CH ₂ CH ₂) ₂ N	c	Me ₂ N	4-NO ₂ C ₆ H ₄
		d	Me ₂ N	4-ClC ₆ H ₄
		e	Et ₂ N	4-MeC ₆ H ₄
		f	Et ₂ N	4-NO ₂ C ₆ H ₄
		g	Et ₂ N	4-ClC ₆ H ₄
		h	O(CH ₂ CH ₂) ₂ N	Ph
		i	O(CH ₂ CH ₂) ₂ N	4-MeC ₆ H ₄
		j	O(CH ₂ CH ₂) ₂ N	4-MeOC ₆ H ₄
		k	O(CH ₂ CH ₂) ₂ N	4-ClC ₆ H ₄

Schema B

Die hier vorgestellte Synthese von 3-Aryl-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dionen **3** steht mit mehreren anderen Verfahren^{12–16} in Konkurrenz, nach denen einzelne – zum Teil speziell substituierte – Vertreter dieser Verbindungsklasse zugänglich gemacht wurden. Den Verbindungen **3** kommt wegen ihrer strukturellen Verwandtschaft mit Semiquadratsäure **1** Bedeutung zu („Arylmoniliformine“^{7c}). Wie Semiquadratsäure (**1**) besitzen sie eine hohe Acidität^{7c,15}. Phenyl-semiquadratsäure **3a** wirkt in Form ihres Natrium-Salzes wachstumshemmend auf Gräser^{7b}, ist jedoch weit weniger toxisch als **1**¹⁷. Über die Chemie von **3a**, dem ersten bekanntgewordenen Hydroxycyclobutendion, liegt ein breites Erfahrungsmaterial vor^{4b,7b}. Die aus **3a** und Aminen erhältlichen Amino-phenylquadraine^{4d,18} sind Gegenstand intensiver Untersuchungen. So wird in mehreren Patenten¹⁹ der Einsatz von Amino-aryl-quadrainen in elektrophotographischen Photorezeptoren beansprucht. Demgegenüber haben 3-Amino-4-aryl-3-cyclobuten-1,2-dione wie **5** bisher wenig Beachtung gefunden. Die bekanntgewordenen Vertreter (Ar: ausschließlich Phenyl) wurden durch Aminolyse von 3-Alkoxy-, 3-Aziridino- und 3-Halogeno- 4-phenyl-3-cyclobuten-1,2-dionen erhalten^{4b}.

Tabelle 1. Hergestellte 3-Aryl-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione **3**

Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C) ^a (dec) (Solvens) Farbe	Summen- formel ^b oder Lit. mp (°C) (dec)	IR (KBr) ^c ν (cm ⁻¹) C=O, C=C	¹³ C-NMR (DMSO- <i>d</i> ₆) ^{f, g} δ	MS (70 eV) ^h <i>m/z</i> (%)
3a	33 ^c 31 ^d	206–208 (Benzol) beige	208–211 ¹²	1790, 1720, 1590	–	175 (3), 174 (M ⁺ , 23), 146 (8), 119 (8), 118 (100), 90 (18), 89 (33)
3b	54 ^c 34 ^d	210–212 (Benzol) hellbraun	216 ^{7c}	1780, 1720, 1590	21.23, 125.65, 126.79, 129.49, 140.81, 172.82, 195.68, 200.98	189 (2), 188 (M ⁺ , 55), 160 (4), 132 (100), 131 (23), 104 (11), 103 (17), 78 (9), 77 (22) ⁱ
3c	41 ^c	215–216 (Benzol, NaOH/HCl) rotbraun	207 ¹³ 220 ¹⁵	1780, 1720, 1600	55.28, 114.37, 122.45, 127.40, 160.97, 172.89, 195.38, 201.14	205 (2), 204 (M ⁺ , 16), 166 (21), 148 (49), 135 (10), 133 (23), 122 (10), 121 (100), 105 (13) ^j
3d	58 ^c	188 (1-Propanol, NaOH/HCl) gelb	187 ²¹	1780 (sh), 1760, 1720, 1600	–	219 (M ⁺ , 7), 191 (8), 163 (32), 133 (12), 105 (8), 89 (23)
3e	66 ^c	275 (1-Propanol, NaOH/HCl) gelb	C ₁₁ H ₆ O ₅ (218.2)	1780, 1720, 1580	123.19, 129.53, 129.75, 135.89, 167.18, 173.33, 197.20, 216.32	219 (3), 218 (M ⁺ , 26), 208 (17), 193 (16), 190 (8), 178 (15), 163 (11), 162 (100), 145 (44), 117 (10), 105 (25)
3f	39 ^c	215–216 (1-Propanol, NaOH/HCl) farblos	C ₁₀ H ₅ FO ₃ (192.1)	1800, 1730, 1600	116.17, 116.39, 126.80, 126.83, 127.79, 127.88, 161.80, 164.27, 171.83, 196.03, 203.44	193 (3), 192 (M ⁺ , 28), 164 (7), 136 (100), 108 (21), 107 (45)
3g	54 ^c	221–222 (1-Propanol, NaOH/HCl) farblos	227–228 ¹⁵	1800, 1730, 1590	–	210, 208 (M ⁺ , 7, 20), 182 (2), 180 (5), 173 (17), 154 (29), 153 (9), 152 (100), 123 (11), 89 (39)
3h	48 ^c	160 (Cyclohexan, NaOH/HCl) beige	C ₁₀ H ₅ ClO ₃ (208.6)	1790, 1730, 1570	122.63, 123.34, 128.49, 130.62, 132.78, 133.38, 172.08, 196.51, 210.37	210, 208 (M ⁺ , 5, 11), 182 (2), 180 (6), 173 (42), 154 (32), 153 (10), 152 (100), 123 (10), 89 (36)
3i	55 ^c	205–206 (Toluol, NaOH/HCl) bräunlich	C ₁₀ H ₄ Cl ₂ O ₃ (243.1)	1790, 1760, 1600 (br)	121.63, 127.47, 134.05, 134.54, 169.81, 196.44, 211.94	244, 243, 242 (M ⁺ , 16, 4, 22), 214 (5), 190 (11), 189 (6), 188 (65), 187 (42), 186 (100), 172 (13), 157 (10), 125 (13), 123 (40)
3j	65 ^c	224–225 (Essigester, NaOH/HCl) beige	C ₁₀ H ₅ BrO ₃ (253.1)	1800, 1730, 1580	122.92, 126.67, 129.54, 132.04, 171.88, 196.29, 206.55	254, 252 (M ⁺ , 13, 13), 198 (97), 197 (10), 196 (100), 173 (36), 89 (45)

^a Kupferblock, unkorrigiert.^b Zufriedenstellende Mikroanalysen: C $\pm$ 0.38, H $\pm$ 0.28, Br $\pm$ 0.27, Cl $\pm$ 0.28, N $\pm$ 0.04.^c Reaktionsführung in Wasser.^d Reaktionsführung in Wasser/Aceton.^e Perkin-Elmer 577.^f AM 400 der Firma Bruker.^g Das Solvens diente als interner Standard: DMSO-*d*₆: δ = 39.500.^h CH 7A der Firma Varian.ⁱ ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/TMS)^f: δ = 2.32 (s, 3H, CH₃), 7.29 (AA', d, 2H_{arom}, *J* = 7.9 Hz), 7.85 (BB', d, 2H_{arom}, *J* = 7.9 Hz), 7.91 (s, –OH).^j ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/TMS)^f: δ = 3.80 (s, 3H, OCH₃), 7.07 (AA', d, 2H_{arom}, *J* = 8.9 Hz), 7.93 (BB', d, 2H_{arom}, *J* = 8.9 Hz), 9.27 (s, –OH).

Tabelle 2. Hergestellte 3-Amino-4-aryl-3-cyclobuten-1,2-dione 5

Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C) ^a (Solvens) Farbe	Summenformel ^b oder Lit. mp (°C)	IR (KBr) ^c $\nu(\text{cm}^{-1})$ C=O, C=C, C=N	¹³ C-NMR (Solvens) ^{d,e} δ	MS (70 eV) ^f m/e (%)
5a	27	125 (CCl ₄) beige	C ₁₃ H ₁₃ NO ₂ (215.2)	1760, 1720, 1620	(CDCl ₃): 21.38, 39.55, 41.62, 125.77, 127.68, 129.36, 140.12, 164.36, 180.05, 188.90, 192.39	216 (2), 215 (M ⁺ , 14), 187 (5), 160 (12), 159 (100), 144 (13), 103 (37) ^g
5b	25	131–132 (CCl ₄) beige	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ (231.2)	1770, 1720, 1600	(CDCl ₃): 39.34, 41.47, 55.12, 113.99, 120.86, 129.24, 160.62, 163.74, 179.43, 188.91, 191.69	232 (8), 231 (M ⁺ , 20), 176 (12), 175 (100), 160 (52), 119 (13)
5c	44	206–207 (1-Propanol) gelb	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₄ (246.2)	1785, 1760, 1740, 1630	(DMSO- <i>d</i> ₆): 40.12 (?), 41.91, 123.75, 128.54, 134.82, 147.03, 158.77, 178.95, 186.89, 192.77	246 (M ⁺ , 8), 218 (10), 191 (12), 190 (100), 160 (15), 144 (19), 129 (17), 114 (14)
5d	26	158–159 (1-Propanol) gelb	C ₁₂ H ₁₀ ClNO ₂ (235.7)	1785, 1760, 1740, 1630	(CDCl ₃): 39.67, 41.74, 126.95, 128.92, 128.88, 135.71, 162.29, 179.92, 188.41, 192.12	237, 235 (M ⁺ , 3, 10), 209 (2), 207 (6), 182 (4), 181 (32), 180 (12), 179 (100), 164 (12), 125 (14), 123 (43)
5e	44	63–64 (Cyclohexan) orange	C ₁₅ H ₁₇ NO ₂ (243.3)	1770, 1720, 1600	(CDCl ₃): 12.89, 14.46, 21.23, 44.15, 45.13, 126.00, 127.11, 129.18, 139.78, 164.22, 178.80, 188.80, 192.68	244 (3), 243 (M ⁺ , 15), 188 (14), 187 (100), 172 (29), 131 (14), 130 (12), 103 (24) ⁱ
5f	28	141–142 (Cyclohexan) gelb	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄ (274.2)	1770, 1730, 1630	(DMSO- <i>d</i> ₆): 12.50, 14.23, 44.46, 45.73, 123.70, 128.30, 135.28, 147.06, 159.28, 178.05, 186.97, 193.01	274 (M ⁺ , 4), 246 (3), 219 (14), 218 (100), 203 (46), 175 (12), 162 (10), 115 (15)
5g	34	80–81 (Cyclohexan) gelblich	C ₁₄ H ₁₄ ClNO ₂ (263.7)	1770, 1730, 1600 (br)	(CDCl ₃): 13.03, 14.61, 44.54, 45.48, 127.48, 128.64, 129.04, 135.68, 162.35, 179.08, 188.63, 192.44	265, 263 (M ⁺ , 5, 15), 264 (3), 235 (3), 209 (31), 208 (14), 207 (100), 194 (11), 192 (33), 151 (15), 123 (22)
5h	43	142 (1-Propanol) gelblich	143–145 ²²	1780, 1730, 1600	(DMSO- <i>d</i> ₆): 47.06, 49.05, 65.41, 65.81, 127.57, 128.61, 128.74, 129.68, 162.37, 179.08, 188.63, 192.44	244 (2), 243 (M ⁺ , 13), 215 (8), 188 (14), 187 (100), 129 (24)
5i	42	183 (1-Propanol) beige	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ (257.3)	1780, 1730, 1600	(DMSO- <i>d</i> ₆): 21.23, 47.23, 49.22, 66.01, 126.05, 127.77, 129.55, 139.93, 162.89, 177.66, 188.12, 193.06	258 (2), 257 (M ⁺ , 10), 229 (3), 202 (14), 201 (100), 143 (20) ^k
5j	24	188–189 (1-Propanol) beige	C ₁₅ H ₁₅ NO ₄ (273.3)	1780, 1730, 1600	(DMSO- <i>d</i> ₆): 46.79, 48.88, 55.32, 65.63, 114.30, 121.03, 129.36, 160.42, 162.59, 177.11, 187.98, 192.44	274 (2), 273 (M ⁺ , 16), 218 (13), 217 (100), 202 (11), 159 (10)
5k	67	199–200 (1-Propanol) hellgelb	C ₁₄ H ₁₂ ClNO ₃ (277.7)	1780, 1730, 1600	(DMSO- <i>d</i> ₆): 47.02, 49.08, 65.39, 65.66, 127.38, 128.82, 129.22, 134.24, 160.66, 177.41, 187.48, 192.75	279, 277 (M ⁺ , 3, 8), 249 (4), 223 (35), 222 (15), 221 (100), 163 (27), 128 (12) ^l

^a Kupferblock, unkorrigiert.^b Zufriedenstellende Mikroanalysen: C $\pm$ 0.35, H $\pm$ 0.32, N $\pm$ 0.34, Cl $\pm$ 0.34.^c Perkin-Elmer 577.^d AM 400 der Firma Bruker.^e Das jeweilige Solvens diente als interner Standard: DMSO-*d*₆: δ = 39.500, CDCl₃: δ = 76.999.^f CH 7A der Firma Varian.^g ¹H-NMR (CDCl₃/TMS)^d: δ = 2.35 (s, 3H, CH₃), 3.14 (s, 3H, CH₃), 3.47 (s, 3H, CH₃), 7.22 (AA', d, 2H_{arom}), 7.44 (BB', d, 2H_{arom}).^h ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/TMS)^d: δ = 3.13 (s, 3H, CH₃), 3.38 (s, 3H, CH₃), 7.83 (AA', d, 2H_{arom}, *J* = 8.9 Hz), 8.31 (BB', d, 2H_{arom}, *J* = 8.9 Hz).ⁱ ¹H-NMR (CDCl₃/TMS)^d: δ = 1.12 (t, 3H, CH₃, *J* = 6.58 Hz), 1.28 (t, 3H, CH₃, *J* = 6.52 Hz), 2.35 (s, 3H, CH₃), 3.47 (d, 2H, CH₂, *J* = 6.91 Hz), 3.87 (d, 2H, CH₂, *J* = 6.83 Hz), 7.29 (AA', d, 2H_{arom}, *J* = 8.12 Hz), 7.40 (BB', d, 2H_{arom}, *J* = 8.07 Hz).^j ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/TMS)^d: δ = 1.04 (t, 3H, CH₃, *J* = 7.14 Hz), 1.25 (t, 3H, CH₃, *J* = 7.12 Hz), 3.46 (q, 2H, CH₂, *J* = 7.17 Hz), 3.83 (q, 2H, CH₂, *J* = 7.11 Hz), 7.77 (AA', d, 2H_{arom}, *J* = 8.83), 8.30 (BB', d, 2H_{arom}, *J* = 8.82 Hz).^k ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/TMS)^d: δ = 2.34 (s, 3H, CH₃), 3.54–3.97 (m, 8H), 7.31 (AA', d, 2H_{arom}, *J* = 7.58 Hz), 7.47 (BB', d, 2H_{arom}, *J* = 7.67 Hz).^l ¹H-NMR (DMSO-*d*₆/TMS)^d: δ = 3.51–3.97 (m, 8H), 7.58 (s, 4H_{arom}).

3-Aryl-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dione („Aryl-moniliformine“)
3a–j; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Die Aryldiazoniumchlorid-Lösungen wurden nach Lit.²⁰ dargestellt und filtriert.

Semiquadratsäure (**1**; 1.50 g; 15 mmol), AcONa · 3 H₂O (2.05 g; 15 mmol) und CuCl₂ · 2 H₂O (0.57 g; 3.74 mmol) werden in Wasser (25 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und unter Rühren die auf 0°C gekühlte Lösung des Aryldiazoniumchlorides in 15 min zugetropft. Hierbei entwickelt sich Stickstoff, und es fällt ein Niederschlag aus. Nach beendetem Zutropfen läßt man auf r.t. kommen und rührt noch 6 h. Der Niederschlag wird abgesaugt und umkristallisiert (Tabelle 1). Mit Ausnahme der Verbindungen **3a, b** werden die erhaltenen Produkte sodann in NaOH (ca. 15 mL; 0.5 N) gelöst. Die Lösung wird filtriert und mit konz. HCl versetzt, bis keine Ausfällung mehr erfolgt. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet (P₂O₅).

Reaktionsführung in Wasser/Aceton: Wie vorstehend, jedoch werden die Reaktanden in Wasser (10 mL) und Aceton (15 mL) gelöst.

3-Amino-4-aryl-3-cyclobuten-1,2-dione 5a–k; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Ein 3-Amino-3-cyclobuten-1,2-dion („Moniliforminamid“ **4a–c**⁸, 5 mmol), AcONa · 3 H₂O (0.68 g; 5 mmol) und CuCl₂ · 2 H₂O (0.19 g; 1.25 mmol) werden in Wasser (8 mL) und Aceton (2 mL) eingetragen. Die Lösung wird auf 0°C gekühlt, mit der gekühlten Lösung eines Aryldiazoniumchlorides (5 mmol; Bereitung siehe vorstehend) in ca. 10 min versetzt und auf r.t. gebracht. Nach kurzer Zeit setzt die Entwicklung von Stickstoff ein, und es beginnt sich ein Niederschlag abzuschcheiden. Man rührt noch ca. 8 h, filtriert den Niederschlag ab und kristallisiert um (Tabelle 2).

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Ringsdorf, Universität Mainz, für die Genehmigung zur Aufnahme von NMR- und Massenspektren sowie den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, und der Bayer AG, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden.

Received: 15 August 1989; revised: 4 January 1990

- (1) 14. Mitteilung: Schmidt, A.H.; Debo, M.; Wehner, B. *Synthesis* **1990**, 237.
- (2) Schmitt, G. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, **1988**.
- (3) Diedrich, H. *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, **1989**.
- (4) Neuere Zusammenfassungen über Cyclobutendione:
 - (a) Schmidt, A.H.; Ried, W. *Synthesis* **1978**, 1.
 - (b) Knorr, H.; Ried, W. *Synthesis* **1978**, 649.
 - (c) Schmidt, A.H.; Ried, W. *Synthesis* **1978**, 869.
 - (d) Schmidt, A.H. *Synthesis* **1980**, 961.
 - (e) Schmidt, A.H. *Janssen Chimica Acta* **1986**, 4, 3.
- (5) Schmidt, A.H.; Maibaum, H. *Synthesis* **1987**, 134.
- (6) Hinweise auf weitere Synthesen von Semiquadratsäure, siehe Lit.⁵. Eine einfache Synthese von Semiquadratsäure-isopropylester als Vorstufe zu Semiquadratsäure wurde in neuester Zeit veröffentlicht: Liebeskind, L.S.; Fengl, R.W.; Wirtz, K.R.; Shawe, T.T. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2482.
- (7) Zusammenfassungen:
 - (a) Belluš, D.; Fischer, H.P., in: *Advances in Pesticide Science*, Geisbühler, H. (ed.), Pergamon Press, Oxford **1979**, S.373.
 - (b) Scharf, H.D.; Frauenrath, H., in: *Oxocarbons*, West, R. (ed.), Academic Press, New York, **1980**; Kap. 6, S. 101.
 - (c) Belluš, D., *ibid.*; Kap. 9, S. 169.
- (8) Schmidt, A.H.; Debo, M.; Wehner, B. *Synthesis* **1990**, 237.
- (9) Zusammenfassung:
 - Rondestedt, C.S. *Org. React.* **1960**, 11, 189.
- (10) Dickermann, S.C.; Felix, A.M.; Levy, L.B. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 26.
- (11) Nach der Kristallisation der Niederschläge wichen deren Elementaranalysen sehr stark von den für **3c–j** berechneten Werten ab, obwohl – wie z.B. im Falle von **3g** – das ¹³C-NMR Spektrum mit der angenommenen Struktur in Einklang stand und nennenswerte Verunreinigungen nicht zu erkennen waren. Wir nehmen an, daß die Aryl-hydroxy-cyclobutendione hier zumindestens teilweise als Salze vorliegen und erst durch die Behandlung mit HCl vollständig in die „freien Säuren“ übergeführt werden.
- (12) Smutny, E.J.; Caserio, M.C.; Roberts, J.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1793.
- (13) Broser, W.; Seekamp, M. *Tetrahedron Lett.* **1966**, 6337.
- (14) Treibs, A.; Jacob, K.; Tribollet, R. *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 741, 101.
 Andere Autoren haben dieses Verfahren zur Darstellung von 3-Alkoxy-4-aryl-3-cyclobuten-1,2-dionen benutzt, ohne jedoch deren Hydrolyse zu den entsprechenden 3-Aryl-4-hydroxy-3-cyclobuten-1,2-dionen durchzuführen:
 - Dehmlow, E.V.; Schell, H.G. *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1.
 - Kraus, J.L. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1867.
 - Reed, M.W.; Pollart, D.J.; Perri, S.T.; Foland, L.D.; Moore, H.W. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2477.
 - Liebeskind, L.S.; Fengl, R.W.; Wirtz, K.R.; Shawe, T.T. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2482.
- (15) Belluš, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8026.
- (16) (a) Kazmaier, P.M.; Burt, R.A.; Baranyi, G. *US Patent* 4624904 (1986), Xerox Corp.; *C.A.* **1987**, 106, 205165.
 (b) Akasaki, Y.; Tokida, A.; Kin, I.; Saeki, S.; Torigoe, K. *Japanese Patent* 62249949 (1987), Fuji Xerox Co., Ltd.; *C.A.* **1988**, 109, 170.008.
- (17) Mrozek, J. *Acta Phys. Pol. A*, **1988**, A 74, 247; *C.A.* **1988**, 109, 189.865 u.
- (18) Schmidt, A.H., in: *Oxocarbons*, West, R. (ed.), Academic Press, New York, **1980**; Kap. 10, S. 185.
- (19) (a) Kazmaier, P.M. et al. *J. Imaging Sci.* **1988**, 32, 1; *C.A.* **1988**, 108, 176.969k.
 (b) Akasaki, Y.; Tokida, A.; Torigoe, K.; Imai, A.; Saeki, S. *Japanese Patent* 63132248 (1988), Fuji Xerox Co., Ltd.; *C.A.* **1989**, 110, 15.895; 63132249 (1988); Fuji Xerox Co., Ltd.; *C.A.* **1989**, 110, 15.896; 63132247 (1988), Fuji Xerox Co., Ltd.; *C.A.* **1989**, 110, 144.901.
- (20) *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1967, 7. Auflage, S. 514.
- (21) Ried, W.; Schmidt, A.H.; Kuhn, W. *Chem. Ber.* **1971**, 104, 2622.
- (22) Ried, W.; Schmidt, A.H. *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1863.