

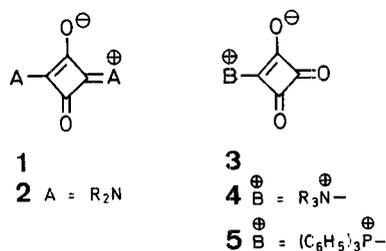
Eine neue Klasse von Stickstoff-Betainen der Quadratsäure¹

Arthur H. SCHMIDT*, Amokrane AIMÈNE², Martin SCHNEIDER³

Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius, Kapellenstraße 11–15, D-6200 Wiesbaden, Bundesrepublik Deutschland

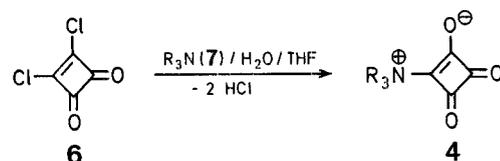
Stickstoff-Betaine **2** der Quadratsäure sind seit geraumer Zeit bekannt und eingehend untersucht worden. Sie sind spezielle Vertreter einer Klasse von Verbindungen, die sich in allgemeiner Weise durch die Formel **1** beschreiben lassen, und für die die abkürzende Bezeichnung "Quadraine" vorgeschlagen wurde⁴. *N*-Quadraine **2** werden gewöhnlich durch Kondensation von Quadratsäure mit der doppelt-molaren Menge eines primären oder sekundären Amins erhalten⁵. In entsprechender Weise lassen sich *C*-Quadraine durch Umsetzung von Quadratsäure mit Pyrrolen⁶, Azulenen⁷ und tertiären aromatischen Aminen⁸ darstellen. Mehrere Zusammenfassungen^{4,9} geben über Synthese und Reaktionen der Quadraine erschöpfende Auskunft.

Aus diesen Gründen ist es verwunderlich, daß bisher weitgehend unbeachtet blieb, daß sich von der Quadratsäure formal eine weitere Klasse von Betainen ableiten läßt, deren *N*-haltige Vertreter durch Formel **4** repräsentiert werden und die in allgemeiner Weise durch Formel **3** zu beschreiben sind. Die einzige bisher bekannt gewordene Verbindung verwandten Typs ist das 1-(2-Hydroxy-3,4-dioxocyclobutenyl)-triphenylphosphonium-Betain [**5**; B = —P(C₆H₅)₃]. Das Betain **5** wurde von Bestmann et al.¹⁰ ausgehend von Ketenyliden-triphenylphosphoran erhalten und konnte erst vor kurzem von uns¹ auf einfacherem Wege hergestellt werden.



Wir berichten nachstehend über Synthese und Eigenschaften der bisher noch unbekanntenen Ammonium-Verbindungen **4**, die eine neue Klasse von Stickstoff-Betainen der Quadratsäure darstellen.

Wird zu einer gekühlten Lösung von Quadratsäuredichlorid **6** in Tetrahydrofuran die Lösung eines tertiären Amins **7** (1–3 molare Menge) und Wasser (äquimolare Menge) in Tetrahydrofuran getropft ("Dreikomponenten-Reaktion"), so entstehen die Betaine **4** die sich aus der Reaktionslösung in Form farbiger Kristalle abscheiden. (Tabelle 1).



Aus Tabelle 1 geht hervor, daß obiges Verfahren zur Herstellung der *N*-Betaine **4** eine große Variationsbreite bezüglich der eingesetzten Amine **7** aufweist. Sowohl mit aliphatischen als auch mit cycloaliphatischen Aminen wird glatter Reak-

Tabelle 1. 1-(2-Hydroxy-3,4-dioxocyclobutenyl)-ammonium-Betaine 4a-n

Pro- dukt	R ₃ N [⊕] —	Ausbeute [%] (Farbe)	F (Zers.) [°C] (Solvens)	Summen- formel ^a	I.R. (KBr) ν [cm ⁻¹]
4 a		76 (gelbgrün)	189–191° (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₀ H ₁₅ NO ₃ (197.2)	1790, 1730, 1650–1600
4 b		37 (gelb)	141–143° (H ₂ O)	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ (231.3)	1790, 1730, 1670–1580
4 c		35 (gelb)	255° (H ₂ O)	C ₉ H ₁₁ NO ₄ (197.2)	1795, 1730, 1700–1590
4 d		76 (orange)	276–279° (CH ₃ CN)	C ₉ H ₅ NO ₃ (175.1)	1790, 1760, 1740, 1660–1570
4 e		46 (goldbraun)	165–195° (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₀ H ₇ NO ₃ (189.2)	1780, 1760, 1730, 1660–1570
4 f		50 (orange)	273–277° (H ₂ O)	C ₁₀ H ₇ NO ₃ (189.2)	1790, 1735, 1660–1550
4 g		60 (goldbraun)	190° (CH ₃ CN)	C ₁₀ H ₇ NO ₃ (189.2)	1785, 1730, 1650–1560
4 h		32 (dunkelbraun)	181° (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₁ H ₉ NO ₃ (203.3)	1785, 1735, 1650–1600
4 i		34 (braun)	190° (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₁ H ₉ NO ₃ (203.3)	1790, 1735, 1650–1580
4 j		44 (orange)	295° (C ₂ H ₅ OH)	C ₁₁ H ₉ NO ₃ (203.3)	1780, 1730, 1670–1550
4 k		31 (rotbraun)	287° (H ₂ O)	C ₁₀ H ₄ N ₂ O ₃ (200.2)	1790, 1760, 1735, 1660–1580
4 l		39 (orangerot)	270° (H ₂ O)	C ₁₀ H ₆ N ₂ O ₄ (218.2)	1780, 1740, 1650–1580
4 m		48 (orangerot)	272–274° (CH ₃ OH)	C ₁₃ H ₇ NO ₃ (225.2)	1780, 1765, 1735, 1650–1590
4 n		34 (orange)	265° (CH ₃ COOH)	C ₁₃ H ₇ NO ₃ (225.2)	1785, 1740, 1640–1550

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.30; H, ± 0.25; N, ± 0.25.

tionsverlauf beobachtet. Dies gilt auch für Pyridin und eine Vielzahl von Pyridin-Derivaten. Weitgehend unabhängig von der elektronischen Natur der im Pyridinring befindlichen Substituenten (z. B. CH₃, —CN, CO—NH₂) werden die entsprechenden Betaine 4 in vergleichbarer Ausbeute erhalten. Demgegenüber scheinen sterische Aspekte der eingesetzten Amine für einen erfolgreichen Reaktionsverlauf von entscheidender Bedeutung zu sein. So wurde bei Einsatz von 2,6-Dimethylpyridin keine Reaktion beobachtet, was offensichtlich auf eine Abschirmung des Pyridin-Stickstoffs zurückzuführen ist. Hiermit in Einklang gelang es auch nicht, 2-Methylchinolin nach obiger Methode in ein *N*-Betain 4 zu überführen.

Das Lösungsverhalten der Betaine 4 bestätigt die strukturell bedingten Erwartungen. Sie sind in kaltem Wasser nur geringfügig löslich, gehen aber beim Erhitzen glatt in Lösung. In unpolaren organischen Solventien (Ether, Chloroform) sind sie auch in der Hitze praktisch unlöslich. In Solventien hoher Polarität (Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid) lö-

sen sie sich bei Raumtemperatur nur mäßig, gehen jedoch schon bei gelindem Erwärmen gut in Lösung. Zur Umkristallisation eignen sich insbesondere Wasser, Ethanol, Acetonitril und Eisessig.

Die Struktur der Betaine 4 ist durch ihre Mikroanalysen, I.R.-Spektren sowie durch ein E.I.- und ein F.D.-Massenspektrum von 4d abgesichert. Das F.D.-Massenspektrum von 4d läßt bei *m/e* = 175 die Masselinie des Moleküliions als Basislinie erkennen. Weitere Masselinien treten bei *m/e* = 176 (12%; [M + H][⊕]); 147 (31%; [M - CO][⊕]) und 74 (14%) auf. Erwartungsgemäß wird im E.I.-Massenspektrum von 4d die Masselinie des Moleküliions nur mit sehr geringer Intensität (2%) beobachtet. Weitere charakteristische Masselinien werden bei *m/e* = 147 (25%, [M - CO][⊕]); 119 (15%, [M - 2CO][⊕]); 91 (21%, [M - 3CO][⊕]); 79 (100%, C₅H₅N[⊕]); 64 (22%); 52 (38%) registriert. In den I.R.-Spektren (KBr) der Betaine 4 treten im Bereich der Carbonyl-Absorptionen zwei für das Cyclobutendion-System charakteristische Banden auf. Bei höherer Wellenzahl (1795–1780 cm⁻¹) erscheint eine Bande mit sehr hoher Intensität und bei 1740–1725 cm⁻¹ eine Bande von mittlerer Intensität. Einige der Betaine 4 lassen bei ca. 1760 cm⁻¹ noch

Tabelle 2. 1-(2-Hydroxy-3-arylhydrazono-4-oxocyclobutenyl)-ammonium-Betaine **8a-h**

Produkt	R_3N^{\oplus}	Ar	Ausbeute [%] (Farbe)	F (Zers.) [°C] (Solvens)	Summenformel ^a	I.R. (KBr) ν [cm ⁻¹]
7 a	$(C_2H_5)_3N^{\oplus}$		98 (orange)	235° (- ^b)	C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₆ (377.4)	1765 ^c , 1640, 1610, 1590
7 b			64 (dunkelrot)	223° (CH ₃ COOH)	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ O ₂ (265.3)	1760 ^c , 1650–1550
7 c			48 (dunkelrot)	225° (CH ₃ COOH)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₄ (324.3)	1755 ^c , 1630, 1590
7 d			62 (rot)	257° (CH ₃ COOH)	C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₆ (369.3)	1770 ^c , 1650, 1610, 1590
7 e			80 (orange)	288° (- ^b)	C ₁₆ H ₁₂ N ₄ O ₄ (324.3)	1760 ^c , 1640, 1590
7 f			48 (orangerot)	272° (- ^b)	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₆ (383.3)	1755 ^c , 1640, 1610, 1580
7 g			56 (orange)	303° (- ^b)	C ₁₇ H ₁₃ N ₅ O ₆ (383.3)	1765 ^c , 1640, 1605, 1580
7 h			54 (violett)	285° (- ^b)	C ₁₆ H ₉ N ₅ O ₄ (335.3)	1760 ^d , 1650, 1590

^a Die Mikroanalysen stimmen mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ± 0.30 ; H, ± 0.25 ; N, ± 0.25 .

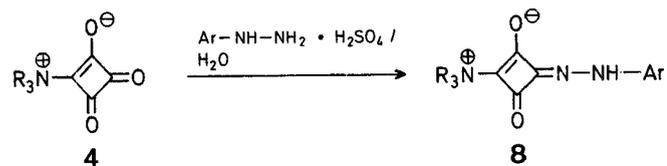
^b Mit Eisessig ausgekocht.

^c Bande mit geringer Intensität.

^d Bande mit mittlerer Intensität.

eine weitere schwache Bande erkennen, die mitunter nur noch als Schulter der C=O-Bande bei höherer Wellenzahl wahrzunehmen ist. Weiterhin tritt im Bereich 1650–1570 cm⁻¹ eine sehr breite und intensive Bande auf, die dem Cyclobutendion-System zuzuordnen ist.

Zur weiteren Strukturabsicherung der *N*-Betaine **4** sowie zur Ermittlung erster Aussagen über ihr chemisches Reaktionsverhalten wurden mehrere Vertreter mit Arylhydrazinen zur Reaktion gebracht. In allen Fällen fand eine Monokondensation unter Erhaltung des Vierringes statt. Aufgrund bisheriger Erfahrungen über das Reaktionsverhalten von Quadrainen¹¹ ist davon auszugehen, daß die Kondensation selektiv an der in 3-Position des Vierringes befindlichen Carbonylgruppe erfolgt. Damit ist der Reaktionsverlauf wie folgt zu formulieren.



Die Struktur der Arylhydrazone **8** wird durch deren I.R.-Spektren (KBr) bestätigt. So tritt im Absorptionsbereich der Carbonylgruppen nur eine einzige Bande bei 1770–1750 cm⁻¹ auf. Sie ist dem Strukturelement O=C=C=C-O[⊖] des Vierringes zuzuordnen, in dem sich in idealer Weise die Möglichkeit zur Bindungsdelokalisierung eröffnet. Es ist ferner eine sehr intensive und breite Bande im Bereich 1640–1580 cm⁻¹ zu beobachten, die in der Mehrzahl der Fälle in drei Einzelbanden mit Maxima bei ca. 1640, 1600 und 1580 cm⁻¹ aufgespalten ist. Schließlich ist noch eine intensive, breite Bande bei 1520–1490 cm⁻¹ zu beobachten.

Die Herstellung der Arylhydrazone **8** läßt erkennen, daß in den Betainen **4** – vergleichbar den Oxokohlenstoffen und Oxokohlenstoff-Anionen – ein Sauerstoffatom durch eine andere funktionelle Gruppe ersetzt werden kann. Dieser Befund richtet das Augenmerk auf die Frage nach der allgemeinen Austauschbarkeit der Gruppierungen –O[⊖], =O, –[⊕]NR₃ in den Betainen **4** durch andere funktionelle Gruppen¹.

1-(2-Hydroxy-3,4-dioxocyclobutenyl)-ammonium-Betaine **4a-n**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von Quadratsäuredichlorid (**6**; 2.1 g, 14 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) wird gerührt und auf 0°C abgekühlt. Hierzu läßt man eine Lösung des tertiären Amins **7** (**7a**: 42 mmol; **7b, c**: 28 mmol; **7d–n**: 14 mmol) sowie drei Tropfen Wasser in Tetrahydrofuran (30 ml) im Verlauf von 20 min zutropfen. Bereits nach Zugabe weniger Tropfen des Amin/Wasser-Gemisches in Tetrahydrofuran setzt die Ausfällung eines farbigen Niederschlages ein. Nach beendeter Vereinigung der Lösungen wird 30 min am Rückfluß erhitzt, das Betain **4** abgenutscht, mit Ether nachgewaschen und sodann umkristallisiert. (Solvens: siehe Tabelle 1)

Die Betaine **4m** und **n** scheiden sich aus der Reaktionslösung schleimig ab. In diesen Fällen wird mit Ether (20 ml) versetzt und die Reaktionsmischung noch 2 h gerührt. Sodann wird wie oben weitergearbeitet.

1-(2-Hydroxy-3-arylhydrazono-4-oxocyclobutenyl)-ammonium-Betaine **8a–h**; allgemeine Arbeitsvorschrift:

Das Arylhydrazin (4 mmol) wird in konz. Schwefelsäure (5 ml) eingetragen und langsam so viel Wasser (~ 3 ml) hinzugesetzt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Man fügt sodann die heiße Lösung eines Betains **4** (1.5 mmol) in heißem Wasser (5 ml) hinzu, wo-

bei sofort die Ausfällung eines Hydrazons **8** einsetzt. Nach beendeter Ausfällung wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert bzw. mit Eisessig ausgekocht (Siehe Tabelle 2).

Hiervon abweichend wurden die Betaine **8h**, **i** in Ethanol (5 ml) gelöst und mit dem entsprechenden Arylhydrazin zur Reaktion gebracht.

A. Aimène dankt der Carl-Duisberg-Gesellschaft, Köln, für die Gewährung eines Stipendiums. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. H. Ringsdorf, Universität Mainz, für die Genehmigung zur Aufnahme von Massenspektren sowie den Chemischen Werken Hüls AG, Marl, für großzügige Chemikalienspenden.

Eingang: 7. November 1983

* Korrespondenz-Adresse.

- ¹ 5. Mitteilung der Serie: Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen, 4. Mitteilung: A.H. Schmidt, A. Aimène. *Chem.-Ztg.* **107**, 299 (1983).
- ² A. Aimène, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1983.
- ³ M. Schneider, *Diplomarbeit*, Fachhochschule Fresenius, Wiesbaden, 1984.
- ⁴ A.H. Schmidt, *Synthesis* **1980**, 961.
- ⁵ G. Manecke, J. Gauger, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3509; **1968**, 1339. J. Gauger, G. Manecke, *Chem. Ber.* **103**, 2696, 3553 (1970).
- ⁶ A. Treibs, K. Jakob, *Angew. Chem.* **77**, 680 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 694 (1965).
A. Treibs, K. Jakob, *Liebigs Ann. Chem.* **712**, 123 (1968).
- ⁷ W. Ziegenbein, H.E. Sprenger, *Angew. Chem.* **78**, 937 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 893 (1966).
- ⁸ H.E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **78**, 937 (1966); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 894 (1966).
- ⁹ H.E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **80**, 541 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7**, 530 (1968).
A.H. Schmidt, *Oxocarbons*, R. West, Ed., Academic Press, New York, 1980, Chapter 10.
- ¹⁰ H.J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* **89**, 275 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 268 (1977).
- ¹¹ A.H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek, W. Schuckmann, *Angew. Chem.* **87**, 879 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 823 (1975).