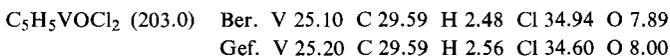


badtemperatur völlig abgezogen. Der blauschwarze Rückstand wird in 2–3 Portionen in einem kleinen Sublimationsgefäß von etwa 1.5 cm Durchmesser i. Hochvak. aufsteigend sublimiert. Man läßt dabei das Gefäß nur soweit in die Heizbadflüssigkeit eintauchen, daß der Wattebausch, mit dem man zweckmäßig die Rohsubstanz zum Schutz gegen Verstäubung abdeckt, gerade unterhalb des Flüssigkeitsspiegels liegt. Während 1–2 Stdn. wird die Temperatur langsam von 100° auf 150° gesteigert. Die Verbindung scheidet sich als tief blauschwarzes Sublimat in teils drusenförmigen, teils rautenförmigen Kristallen ab. Der beträchtliche Rückstand an Rohgut wird verworfen. Bei der Resublimation ist der Rückstand nur mehr sehr gering. Ausb. 0.8–1.2 g  $C_5H_5VOCl_2$  (30–48 % d. Th.).



## HERMANN STETTER und KLAUS HOEHNE

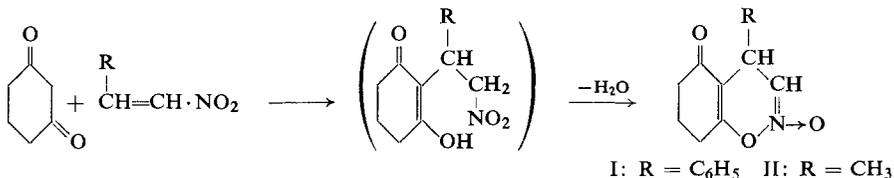
### Über den Verlauf der Michael-Addition von Dihydroresorcin an Nitroolefine

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München  
(Eingegangen am 14. April 1958)

Bei der Michael-Addition von Dihydroresorcin an  $\omega$ -Nitrostyrol und 1-Nitro-2-methyl-äthylen wurden Derivate des 5.6.7.8-Tetrahydro-benzoxazin-oxyds erhalten, während mit Nitroäthylen als einziges Reaktionsprodukt 1.1-Bis-[2-nitro-äthyl]-cyclohexandion-(2.6) isoliert wurde. Das Reaktionsprodukt aus  $\omega$ -Nitrostyrol und Dihydroresorcin ergab bei der Hydrolyse mit Salzsäure  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -keto-korksäure. Die katalytische Hydrierung führte zu 3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indolon-(4) und der entsprechenden Hexahydroverbindung.

In Hinblick auf eine mögliche Synthese von langkettigen Aminocarbonsäuren wurde die Michael-Addition von Dihydroresorcin an Nitroolefine näher untersucht.

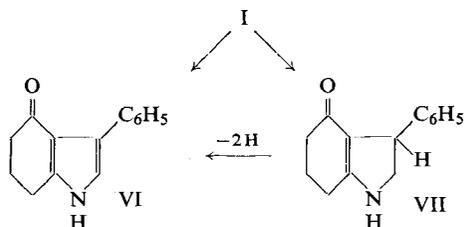
Bei der alkalikatalysierten Addition an  $\omega$ -Nitrostyrol konnte ein kristallisiertes Reaktionsprodukt glatt erhalten werden. Die Analyse dieser Verbindung zeigte jedoch, daß sie ein Mol. Wasser weniger enthält als das zu erwartende Addukt. Das primär gebildete Addukt erleidet eine spontane Wasserabspaltung, die nur dann erklärt werden



kann, wenn hierbei eine Cyclisierung zu 4-Phenyl-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-(1.2.4)-benzoxazin-N-oxyd (I) stattgefunden hat. Dieser Befund ist um so überraschender, als



Die leichte Dehydrierung von VII einerseits und die bekannten Schwierigkeiten bei der Hydrierung des Pyrrolringes andererseits machen es wahrscheinlich, daß VII als primäres Reaktionsprodukt der Hydrierung von I entsteht, während VI unter der dehydrierenden Wirkung des Katalysators im Hydriergemisch gebildet wird.



Wir sind dem FONDS DER CHEMIE für die gewährten Mittel zu großem Dank verpflichtet.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**4-Phenyl-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-(1.2.4)-benzoxazin-N-oxyd (I):** Zu einer Lösung von 0.5 g Natrium in 30ccm absol. Methanol gibt man 11.2 g (0.1 Mol) *Dihydroresorcin* und, nachdem dieses gelöst ist, 14.9 g (0.1 Mol)  $\omega$ -Nitrostyrol. Die Temp. wird durch zeitweise Kühlung auf 35–40° gehalten, bis alles  $\omega$ -Nitrostyrol gelöst ist. Man kühlt dann 1 Stde. mit fließendem Wasser, wobei ein Teil des Reaktionsproduktes in gelblichen Nadelchen auskristallisiert und die Lösung sich von Gelb über Orange nach Rot verfärbt. Zur Vervollständigung der Kristallisation läßt man über Nacht im Kühlschrank stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, in einer Reibschale zerrieben, mit 20ccm Methanol gewaschen, auf der Nutsche scharf abgesaugt und auf der Tonplatte getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol. Ausb. 17.5 g (72% d.Th.), Schmp. 165–167° (Zers., Braunfärbung ab 145°).

$C_{14}H_{13}NO_3$  (243.3) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 Gef. C 69.12 H 5.63 N 5.69

**4-Methyl-5-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-(1.2.4)-benzoxazin-N-oxyd (II):** Zu einer Lösung von 0.5 g Natrium in 30ccm absol. Methanol gibt man 17.2 g (0.15 Mol) *Dihydroresorcin* und, nachdem dieses gelöst ist, 13.0 g (0.15 Mol) *1-Nitro-2-methyl-äthyl*en (1-Nitro-propylen)<sup>3)</sup>. Die Temp. wird durch zeitweise Kühlung auf 35–40° gehalten. Die Lösung färbt sich rot. Nach wenigen Stdn. beginnen sich die ersten Kristalle abzuschneiden. Man läßt das Reaktionsgemisch 4 Tage bei Raumtemperatur stehen. Die Kristalle werden unter Zusatz von Tierkohle aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 14 g (52% d.Th.) farblosere Nadelchen vom Schmp. 164–166° (Zers., Braunfärbung ab 150°).

$C_9H_{11}NO_3$  (181.2) Ber. C 59.66 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.89 H 6.26 N 7.56

**1.1-Bis-[2-nitro-äthyl]-cyclohexandion-(2.6) (III):** In einem mit Rührer und Tropftrichter versehenen Rundkolben löst man nacheinander 0.2 g Natrium und 11.2 g (0.1 Mol) *Dihydroresorcin* in 30ccm absol. Methanol. Der Kolbeninhalt wird in einer Eis/Kochsalz-Mischung auf –12° gekühlt, worauf man unter Rühren 14.6 g (0.2 Mol) *Nitroäthyl*en<sup>4)</sup> langsam zutropfen läßt. Dabei ist darauf zu achten, daß der Tropftrichter so angeordnet ist, daß die Tropfen direkt in die Lösung fallen. Es bildet sich ein farblosere kristalliner Niederschlag, der sich beim Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank noch vermehrt. Nach dem Absaugen

<sup>3)</sup> E. SCHMIDT und G. RUTZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2146 [1928].

<sup>4)</sup> C. D. BUCKLEY und C. W. SCAIFE, J. chem. Soc. [London] **1947**, 1471.

kristallisiert man aus etwa 600ccm Methanol um, wobei ein unlöslicher Rückstand von Polynitroäthylen verworfen wird. Ausb. 9.2 g (31.5% d.Th.), Schmp. 146–148° (Zers.).

$C_{10}H_{14}N_2O_6$  (258.2) Ber. C 46.51 H 5.46 N 10.85 Gef. C 46.63 H 5.47 N 11.03

*a*-Phenyl- $\gamma$ -keto-korksäure (IV): 24.3 g I werden mit 150ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die noch heiße Reaktionslösung wird von dem entstandenen braunen Öl dekantiert und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die Säure kristallisiert in farblosen, verfilzten Nadeln aus und kann durch nochmaliges Umkristallisieren aus Wasser gereinigt werden. Aus dem abgetrennten Öl erhält man bei der Extraktion mit Wasser nur noch unbedeutende Mengen der Säure. Ausb. 7 g (26.5% d.Th.), Schmp. 146–148°.

$C_{14}H_{16}O_5$  (264.3) Ber. C 63.63 H 6.10 Gef. C 63.90 H 6.38

*a*-Phenyl-korksäure (V): 10 g feingepulvertes Natriumhydroxyd werden unter gelindem Erwärmen in 75ccm Diäthylenglykol gelöst. Nach Zugabe von 13.2 g der Ketosäure IV und 9ccm 85-proz. Hydrazin erhitzt man 12 Stdn. unter Rückfluß, wobei man die Temperatur der siedenden Lösung durch Zugabe von wenig Methanol auf ca. 125° einstellt. Darauf destilliert man Methanol, Wasser und überschüssiges Hydrazin ab, bis die Temperatur der siedenden Lösung auf 195° gestiegen ist. Nun erhitzt man nochmals 12 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Erkalten säuert man mit konz. Salzsäure an, verdünnt mit Wasser auf das dreifache Volumen und läßt über Nacht im Kühlschrank stehen. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 10.5 g (80% d.Th.); Schmp. 92–93°; die Schmelze kristallisiert erneut und schmilzt dann bei 108°.

$C_{14}H_{18}O_4$  (250.3) Ber. C 67.21 H 7.20 Gef. C 67.56 H 7.05

*Katalytische Hydrierung von I*: 26.1 g (0.1 Mol) I werden in 200ccm Äthanol suspendiert und unter Zusatz von Raney-Nickel bei 40–45° hydriert. Während der Hydrierung geht die Substanz in Lösung. Man unterbricht die Hydrierung, wenn nach ca. 2½ Stdn. 5900ccm Wasserstoff aufgenommen sind. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators in der Wärme engt man das Filtrat auf die Hälfte des Volumens ein und läßt über Nacht im Eisschrank stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 3 g 3-Phenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indolon-(4) (VI) vom Schmp. 239–241°.

$C_{14}H_{13}NO$  (211.2) Ber. C 79.63 H 6.20 N 6.63 Gef. C 79.88 H 6.01 N 7.00

Die Verbindung gibt die Ehrlich-Reaktion auf Pyrrole.

Das Filtrat der obigen Kristallisation wird i.Vak. auf dem Dampfbad zur Trockne eingengt. Es bleibt ein honigfarbener, hochviskoser Rückstand, der unter Zusatz von 60ccm Dioxan und Tierkohle zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Abfiltrieren läßt man das Filtrat erkalten und leitet die Kristallisation durch Reiben mit einem Glasstab ein. Nach dem Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht trennt man die ausgeschiedenen gelblichen Kristalle ab. Nach erneutem Umkristallisieren aus Dioxan erhält man 14.5 g (68% d.Th.) 3-Phenyl-2.3.4.5.6.7-hexahydro-indolon-(4) (VII) vom Schmp. 195–197° (Zers.).

$C_{14}H_{15}NO$  (213.2) Ber. C 78.85 H 7.09 N 6.57 Gef. C 78.51 H 7.04 N 6.64

*Darstellung von VI durch Dehydrierung von VII*: 1 g VII wird mit 2 g Raney-Nickel, das vorher gut mit Äthanol gewaschen wurde, in 25ccm Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert die heiße Lösung vom Katalysator ab. Die sich beim Erkalten abscheidenden Kristalle werden abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.5 g, Schmp. 239–240°. Die Substanz erweist sich in allen Eigenschaften als identisch mit VI.