

Karl Dimroth und Harro Wache

Eine Allylwanderung der Nitrogruppe bei der Reaktion 2.4.6-triarylierter Pyryliumsalze mit Phenylnitromethan

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 23. Juli 1965)

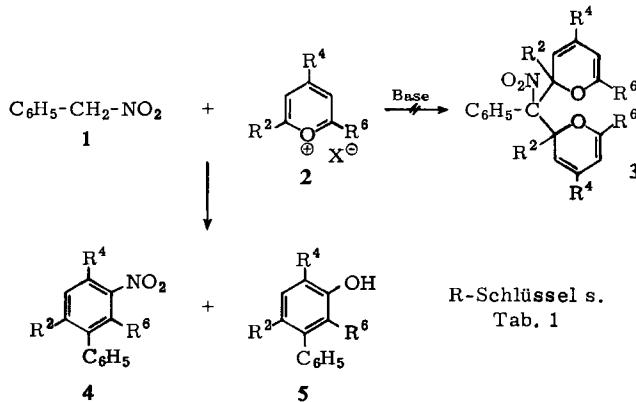
Triaryl-substituierte Pyryliumsalze reagieren mit Phenylnitromethan bei Zusatz von Basen zu einem Gemisch aus Tetraaryl-nitrobenzol und Tetraaryl-phenol. Mit Triäthylamin als Base ist das Nitrobenzol-Derivat rein ohne Phenol-Derivat zugänglich, während durch längeres Erhitzen mit Kalium-tert.-butylat das Phenol zum Hauptprodukt wird. Ein Zwischenprodukt konnten wir isolieren und seine Konstitution aufklären. Mit dieser Reaktion beschreiben wir die bisher in der Literatur unbekannte Allylwanderung einer Nitro-Gruppe zu einer C—NO₂- bzw. C—O—NO-Verbindung.

Das reaktive Verhalten 2.4.6-aryl- oder alkyl-substituierter Pyryliumsalze wird im wesentlichen durch den Carbonium-Ionen-Charakter der C-Atome 2 und 6 bzw. 4 bestimmt; durch die Addition der verschiedenartigsten Nucleophile an diese C-Atome entstehen im Primärschritt 2*H*- bzw. 4*H*-Pyran-Derivate, die je nach den Reaktionsbedingungen und den Substituenten viele theoretisch wie präparativ interessante Folgereaktionen liefern¹⁾. Bisher ist nur ein Beispiel bekannt, bei dem im Primärschritt 2 Mol des triarylierten Pyrylium-Kations an das gleiche Nucleophil addiert wurden, nämlich die Reaktion von 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat mit Triphenylmethylenphosphoran in Methylenchlorid. Hier entsteht über ein allerdings nicht isolierbares Additionsprodukt von 2 Mol 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-Kationen an 1 Mol Triphenylmethylenphosphoran durch eine Reihe von Folgereaktionen schließlich 1.3.4.6.8-Pentaphenyl-5-benzoyl-azulen neben Triphenylphosphin²⁾.

Bei der Suche nach ähnlichen Reaktionen setzten wir Phenylnitromethan (**1**) mit 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat (**2a**, X = BF₄) in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat um. Anstelle des erwarteten Methylen-bis-pyrans (**3**) erhielten wir jedoch zu 67% 2.3.4.6-Tetraphenyl-nitrobenzol (**4a**) neben 14% 2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol (**5a**). Führt man die Umsetzung von **1** mit **2** in Äthanol mit Triäthylamin aus, so erhält man nur die Nitroverbindung **4**, dagegen erhöht sich die Ausbeute an Phenol **5**, wenn man das Reaktionsgemisch mit tert.-Butylalkohol und Kalium-tert.-butylat längere Zeit erhitzt.

¹⁾ Zusammenfassung: K. Dimroth, *Angew. Chem.* **72**, 331 (1960); wesentlich erweiterte Fassung: K. Dimroth und K. H. Wolf, *Newer Methods of Preparative Organic Chemistry*, Bd. III, S. 357–423, Academic Press, Inc., New York 1964.

²⁾ K. Dimroth, K. H. Wolf und H. Wache, *Angew. Chem.* **75**, 860 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* **2**, 621 (1963).



Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung über die auf diese Weise erhaltenen Nitrobenzol- und Phenol-Derivate:

Tab. 1.

a) Nitrobenzol-Derivate (4) aus Pyryliumsalzen und Phenylnitromethan

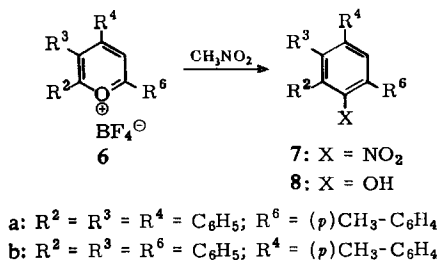
4	R ²	R ⁴	R ⁶	Schmp.	% Ausb.
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	220°	67
b	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	199–200°	81
c	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	198–199°	47
d	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	233–234°	70

b) Phenol-Derivate (5) aus Pyryliumsalzen und Phenylnitromethan

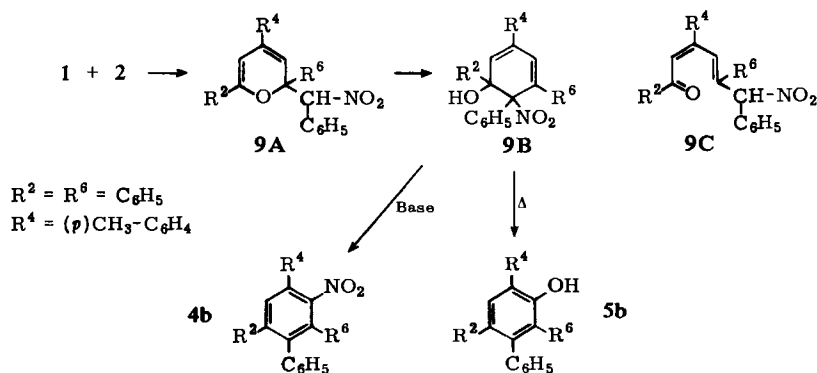
5	R ²	R ⁴	R ⁶	Schmp.	% Ausb.
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	244–246°	42
b	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	239°	78
c	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)NO ₂ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	222–223°	27
d	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	219–220°	58
e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(<i>p</i>)CH ₃ -C ₆ H ₄	191–192°	39

Zur Klärung des Reaktionsverlaufes stellten wir uns mit Hilfe der früher beschriebenen Nitromethan-Kondensation³⁾ aus 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat (**6a**) und aus 2.3.6-Triphenyl-4-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat (**6b**) die in ihrer Konstitution eindeutig gesicherten Nitroverbindungen **7a** und **7b** und hieraus die Phenole **8a** und **8b** dar. Der Vergleich mit den oben erhaltenen Nitro-Verbindungen **4** und Phenolen **5** ergab Identität von **7a** mit **4b** und **8a** mit **5b**, womit bewiesen ist, daß bei der Reaktion der Pyryliumsalze mit Phenylnitromethan nicht der Phenylrest, sondern die Nitrogruppe in Allylstellung wandert.

³⁾ K. Dimroth, G. Bräuninger und G. Neubauer, Chem. Ber. 90, 1634 (1957).



Die Wanderung der Nitrogruppe in die Allylstellung erfolgt in Gegenwart von Basen unter schonenden Bedingungen stets so, daß wieder eine C—NO₂-Verknüpfung unter Bildung einer Nitro-Verbindung entsteht. Erhitzt man dagegen, so führt die Wanderung wahrscheinlich zu einer C—O—NO-Verknüpfung, wobei ein Ester der salpetrigen Säure entsteht, der unter den Reaktionsbedingungen zum Phenol hydrolysiert wird. Dieser Reaktionsverlauf wird noch dadurch gestützt, daß es uns, ausgehend von 2,6-Diphenyl-4-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat, bei der Umsetzung mit Phenylnitromethan gelang, eine gelbe, kristalline, allerdings sehr leicht zersetzliche Zwischenverbindung zu isolieren, deren Analyse mit der Konstitution **9A** oder **9B** im Einklang steht. Ein sich von **9A** ableitendes Isomeres, das zweifach ungesättigte Keton **9C**, kann auf Grund des Fehlens einer Carbonylbande im Bereich zwischen 1680—1770/cm ausgeschlossen werden. Die Zwischenverbindung liefert in Gegenwart von Basen das Nitrobenzol **4b**, beim Erhitzen in Toluol unter Entwicklung von nitrosen Gasen jedoch das Phenol **5b** in jeweils guten Ausbeuten:

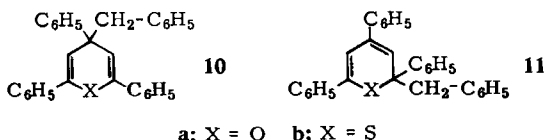


In ähnlicher Weise wurde auch aus 2,6-Diphenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrylium-perchlorat eine Zwischenverbindung erhalten, die mit Basen die Nitroverbindung **4d** und durch Erhitzen das Phenol **5d** ergibt.

Das Kernresonanzspektrum der Zwischenverbindung **9A** bzw. **9B** ($\text{R}^2 = \text{R}^6 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^4 = (p)\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$) aus **1** und **2d**, in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen, zeigt bei 6.25 τ als Singulett die drei Methoxylprotonen, bei 4.32 τ ein scharfes Singulett, das einem Proton entspricht, bei 3.25 τ die Absorption eines weiteren Protons als Singulett, sowie um 2.8 τ ein Multiplett,

das nach Integration 20 Protonen repräsentiert, also neben den 19 Phenylprotonen noch ein weiteres Proton enthält. Das Signal bei 4.32 τ kann dem Proton am Phenylnitromethyl-Kohlenstoffatom in **9A** zugeordnet werden, denn in reinem Phenylnitromethan absorbieren diese Protonen bei 4.64 τ .

Zur Zuordnung der Absorption bei 3.25 τ und des unter dem Multipllett der Phenylprotonen gelegenen Protons zogen wir die Kernresonanzspektren der ähnlich dem Zwischenprodukt **9A** aufgebauten Pyrane und Thiopyrane **10** und **11**⁴⁾ heran. Tab. 2



gibt die Lage der in CCl_4 mit Tetramethylsilan als innerem Standard gemessenen Signale. Derivate des 2*H*- und 4*H*-Thiopyrans sind auch von *Parasaran* und *Price*⁵⁾ gemessen und in gleicher Weise wie unsere Ergebnisse zugeordnet worden.

Tab. 2. Kernresonanzsignale der Pyrane und Thiopyrane **10** und **11** in τ

Pyran bzw. Thiopyran	Benzylprotonen	Protonen am Pyran-Ring	Phenylprotonen
10a	6.75 (s)	4.58 (s)	ca. 2.7 (m)
11a	6.63 (s)	4.13 (s); 3.89 (s)	ca. 2.7 (m)
10b	6.70 (s)	4.02 (s)	ca. 2.7 (m)
11b	6.45 (s)	3.87 (s); 3.14 (s)	ca. 2.7 (m)

Das IR-Spektrum (KBr) der Zwischenverbindung **9** zeigt aber neben den mit **9A** zu vereinbarenden Absorptionsbanden eine sehr scharfe Bande bei 3570/cm, die sich deutlich aus dem breiten OH-Bandenbereich des nicht ganz wasserfreien KBr heraushebt und auf das Vorhandensein einer tert. Hydroxylgruppe schließen läßt. Dies spricht dafür, daß die Zwischenverbindung die Konstitution **9B** besitzt, wobei dann das NMR-Signal bei 4.32 τ dem Hydroxylproton und das Singulett bei 3.25 τ einem Vinylproton des Cyclohexadien-(1.3)-Systems zugeordnet werden müßten.

Beschreibung der Versuche

1. 2.3.4.6-Tetraphenyl-nitrobenzol (**4a**) und 2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol (**5a**)

a) Mit Kalium-*tert.*-butylat: 10 mMol (3.96 g) 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat und 10 mMol (1.37 g) Phenylnitromethan in 100 ccm absol. *tert.*-Butylalkohol werden mit 10 ccm 1 *m* Kalium-*tert.*-butylat-Lösung in *tert.*-Butylalkohol versetzt. Die rotbraune Reaktionsmischung erhitzt man 30 Min. unter Rückfluß, filtriert heiß von ausgefallenem KBF_4 und nicht umgesetztem Pyryliumsalz ab und bringt das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird an Aluminiumoxid (Woelm, sauer, Akt.-St. I) mit Benzol/Chloroform (10:1) chromatographiert. Nach Eindampfen der ersten, schwach gelben Zone und Umkristallisieren aus

⁴⁾ K. Dimroth, K. H. Wolf und H. Kroke, Liebigs Ann. Chem. **678**, 183 (1964).

⁵⁾ T. Parasaran und C. C. Price, J. org. Chemistry **29**, 946 (1964).

Eisessig erhält man 2.65 g (67%) **4a** in farblosen Kristallen, Schmp. 220° (Lit.⁶⁾: 221—222°. Die zweite, hellgrüne Zone, ergibt nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Isopropylalkohol 0.60 g (14%) **5a** vom Schmp. 244—246° (Lit.⁷⁾: 244—245°).

b) *Mit Triäthylamin:* Zu einer Mischung aus 5 mMol (1.98 g) 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat und 5 mMol (0.69 g) Phenylnitromethan in 10 ccm absol. Äthanol tropft man bei Raumtemperatur 5 mMol (0.50 g) Triäthylamin. Man kocht kurz auf, wobei das Pyrylium-salz in Lösung geht, und kühlt im Eisbad ab. **4a** kristallisiert aus dem Gemisch in blaßgelben Nadeln, die aus Eisessig (zweimal) bei 220° schmelzen. Ausb. 1.3 g (60%). Das Filtrat ist nach dem Dünnschichtchromatogramm frei von **5a**.

2. 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-nitrobenzol (**4b**): Aus 5 mMol (2.05 g) 2.6-Diphenyl-4-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat und 5 mMol **1** erhält man nach 1 b) 1.8 g (81%) **4b**, Schmp. 199—200°.

C₃₁H₂₃NO₂ (441.5) Ber. C 84.32 H 5.26 N 3.18 Gef. C 84.26 H 5.17 N 3.39

3. 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-nitro-phenyl]-nitrobenzol (**4c**): Nach Verfahren 1 b) entstehen aus 5 mMol (2.21 g) 2.6-Diphenyl-4-[*p*-nitro-phenyl]-pyrylium-fluoroborat 1.1 g (47%) **4c** vom Schmp. 198—199° (aus Eisessig).

C₃₀H₂₀N₂O₄ (472.5) Ber. C 76.25 H 4.27 N 5.93 Gef. C 76.01 H 4.06 N 5.86

4. 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-nitrobenzol (**4d**): 5 mMol (2.19 g) 2.6-Diphenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrylium-perchlorat ergeben nach der unter 1 b) beschriebenen Reaktion 1.6 g (70%) **4d** in farblosen Nadeln vom Schmp. 233—234° (aus Eisessig).

C₃₁H₂₃NO₃ (457.5) Ber. C 81.38 H 5.07 Gef. C 80.94 H 5.00

5. 2.3.4.6-Tetraphenyl-phenol (**5a**): Eine Mischung aus 10 mMol (3.96 g) 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluoroborat, 10 mMol (1.37 g) Phenylnitromethan und 10 mMol Kalium-*tert*-butylat in 100 ccm *tert*-Butylalkohol erhitzt man unter Durchleiten von Stickstoff 3 Stdn. unter Rückfluß, filtriert heiß und engt das Filtrat ein. Aus Eisessig erhält man 1.65 g (42%) **5a** vom Schmp. 244—246° (Lit.⁷⁾: 244—245°).

6. 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-phenol (**5b**): 10 mMol (4.10 g) 2.6-Diphenyl-4-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat und 10 mMol (1.37 g) Phenylnitromethan in 100 ccm *tert*-Butylalkohol werden mit 10 ccm 1*m* Kalium-*tert*-butylat-Lösung versetzt und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert die heiße Mischung und erhält aus dem Filtrat nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Methylcyclohexan 3.0 g (65%) **9B** vom Schmp. 156—157° (Zers.). Die Substanz entwickelt sowohl in Lösung als auch in festem Zustand allmählich nitrose Gase.

Charakteristische IR-Banden (KBr): 3570, 3050, 3030, 2820, 1630, 1595, 1545, 1510, 1488, 1443, 1365, 1340, 1250, 1177, 1155, 1089, 1065, 1058, 1025, 960, 902, 870, 766, 745, 695/cm.

C₃₁H₂₅NO₃ (459.2) Ber. C 81.02 H 5.49 N 3.05 Gef. C 80.93 H 5.46 N 3.12

0.50 g **9B** ergeben nach 6stdg. Kochen in Toluol 0.35 g (78%) **5b** vom Schmp. 239°.

C₃₁H₁₄O (412.4) Ber. C 90.28 H 5.86 Gef. C 90.12 H 5.72

0.50 g **9B** liefern bei 1stdg. Erhitzen mit 1.1 mMol Kalium-*tert*-butylat in 20 ccm *tert*-Butylalkohol 0.37 g (80%) **4b** vom Schmp. 199—200°.

7. 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-nitro-phenyl]-phenol (**5c**): 10 mMol (4.41 g) 2.6-Diphenyl-4-[*p*-nitro-phenyl]-pyrylium-fluoroborat und 10 mMol (1.37 g) **1** werden, wie unter 5. beschrieben, zu 1.20 g (27%) **5c** umgesetzt. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 222—223°.

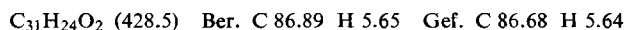
C₃₀H₂₁NO₃ (443.5) Ber. C 81.24 H 4.78 N 3.16 Gef. C 81.07 H 4.73 N 3.10

⁶⁾ K. Worschech, Dissertat., Univ. Marburg (Lahn) 1960.

⁷⁾ P. Yates und J. E. Hyre, J. org. Chemistry **27**, 4101 (1962).

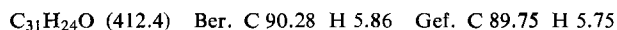
8. 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-methoxy-phenyl]-phenol (**5d**): Wie unter 6. beschrieben, setzt man 10 mMol (4.38 g) 2.6-Diphenyl-4-[*p*-methoxy-phenyl]-pyrylium-perchlorat mit 1 um und erhält 2.6 g (55%) **9B** ($R^2 = R^6 = C_6H_5$; $R^4 = (p)CH_3O-C_6H_4$) vom Schmp. 157–159° (Zers.). Charakteristische IR-Banden (KBr): 3570, 3050, 2940, 2830, 1645, 1609, 1550, 1512, 1487, 1460, 1443, 1425, 1342, 1250, 1183, 1061, 1038, 1028, 968, 833, 791, 768, 747, 703/cm.

2 mMol (0.95 g) dieser Zwischenverbindung lagern sich beim Erhitzen in Toluol in 0.50 g (58%) **5d** um. Schmp. 219–220°.



Mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol entstehen aus 2 mMol (0.95 g) der Zwischenverbindung 0.56 g (60%) **4d** vom Schmp. 233–234°.

9. 2.4.5-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-phenol (**5e**): Aus 5 mMol (2.05 g) 2.4-Diphenyl-6-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat und 5 mMol (0.69 g) **1** erhält man analog zu 5. 0.8 g (39%) **5e** vom Schmp. 191–192° (aus Eisessig).



10. Vergleichssubstanz 2.3.6-Triphenyl-4-[*p*-tolyl]-nitrobenzol (**7b**): 20 mMol (3.92 g) Desoxybenzoin und 20 mMol (4.44 g) *p*-Methylbenzalacetophenon werden in 40 ccm Methanol mit 10 ccm 1*m* Natriummethylat-Lösung zu 7.7 g (92%) 1.5-Dioxo-1.2.5-triphenyl-3-[*p*-tolyl]-pentan kondensiert. Schmp. 178–180°. 10 mMol (4.18 g) des Pentan-Derivates setzt man mit 10 mMol Triphenylmethylum-fluoroborat zu 3.6 g (78%) 2.3.6-Triphenyl-4-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat um. Aus 20 mMol (9.72 g) Pyryliumsalz entstehen durch Nitromethan-Kondensation 5.4 g (61%) **7b**. Schmp. 218–219° (aus Isopropylalkohol).

11. Vergleichssubstanz 2.3.6-Triphenyl-4-[*p*-tolyl]-phenol (**8b**): 5.4 g **7b** reduziert man mit Wasserstoff unter Druck mit Raney-Nickel als Katalysator zu 4.0 g (80%) 2.3.6-Triphenyl-4-[*p*-tolyl]-anilin. 5 mMol (2.05 g) des Anilin-Derivates ergeben nach Diazotieren und Verkothen 0.90 g (43%) **8b** vom Schmp. 211° (aus Eisessig).

12. Vergleichssubstanz 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-nitrobenzol (**7a**): Aus 10 mMol (1.96 g) Desoxybenzoin und 10 mMol (2.22 g) ω -Benzal-*p*-methylacetophenon entstehen durch Kondensation mit Natriummethylat 3.85 g (92%) 1.5-Dioxo-1.2.3-triphenyl-5-[*p*-tolyl]-pentan. Mit 10 mMol Triphenylmethylum-fluoroborat reagieren 10 mMol (4.18 g) davon zu 4.3 g (88%) 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-pyrylium-fluoroborat. 2.4 g des Pyryliumsalzes ergeben durch Nitromethan-Kondensation 1.6 g (72%) **7a** vom Schmp. 198° (aus Eisessig).

13. Vergleichssubstanz 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-phenol (**8a**): Wie unter 11. beschrieben, gewinnt man aus **7a** 3.4 g (55%) 2.3.4-Triphenyl-6-[*p*-tolyl]-anilin vom Schmp. 234–235° (aus Isopropylalkohol) und daraus 1.09 g (49%) **8a** mit Schmp. 239–240° (aus Eisessig).

[348/65]