

Theodor Severin, Dierk Scheel und Parimal Adhikary

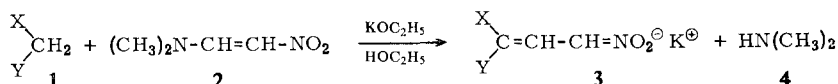
Umsetzungen mit Nitroenaminen, VII¹⁾

Umsetzungen von Nitroenaminen mit metallorganischen Verbindungen

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München
(Eingegangen am 24. März 1969)

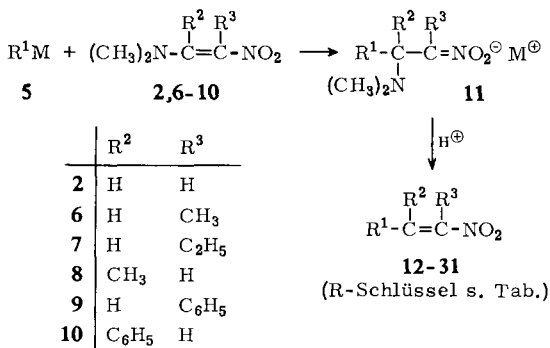
In Nitroenaminen läßt sich die Aminogruppe durch den organischen Rest von Grignard- oder lithiumorganischen Verbindungen verdrängen.

Verbindungen mit aktivierter Methyl- oder Methylengruppe (1) lassen sich mit 1-Nitro-2-dimethylamino-äthylen (2) in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Alkoholat zu entsprechend substituierten *aci*-Nitro-propenen (3) umsetzen²⁾.



Auf diese einfache Weise kann man die *aci*-Nitroäthyliden-Gruppe auch in nur schwach acide Verbindungen, wie z. B. Aceton³⁾, Inden¹⁾ oder Phenylacetonitril⁴⁾, einführen. Essigsäure-methylester reagiert jedoch in alkoholischer Lösung nicht mehr.

Die Dimethylaminogruppe läßt sich auch durch Carbanionen metallorganischer Verbindungen 5 (R¹M) verdrängen. In allen bisher untersuchten Fällen erhielten wir — wie im Formelschema angegeben — die erwarteten Nitroäthylene (12–31). Die einzelnen Umsetzungen sind der Tabelle zu entnehmen. Die Gruppe R¹ kann danach ein gesättigt aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder heterocyclischer Rest oder auch ein Derivat des Acetylens sein.



¹⁾ VI. Mitteil.: Th. Severin und I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1707 (1969).

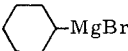
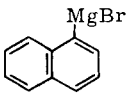
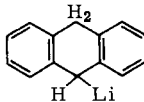
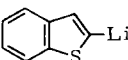
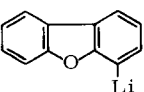
²⁾ I. c.¹⁾ und vorhergehende Mitteilungen.

³⁾ Th. Severin und B. Brück, Chem. Ber. 98, 3847 (1965).

⁴⁾ Th. Severin, B. Brück und P. Adhikary, Chem. Ber. 99, 3097 (1966).

Die metallorganischen Verbindungen der ersten Spalte wurden mit den in der gleichen Reihe der zweiten Spalte angegebenen Nitroenaminen umgesetzt.

Die Nummern der Reaktionsprodukte in Spalte 3 und die Ausbeuten in Spalte 4 sind in der gleichen Reihenfolge angegeben wie die mit der betreffenden metallorganischen Verbindung umgesetzten Nitroenamine der Spalte 2. R² und R³ in Spalte 3 sind diesen Substituenten in Spalte 2 gleich

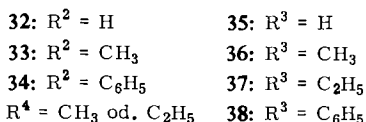
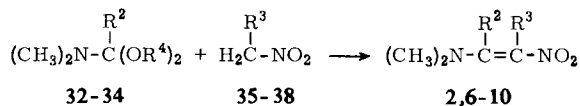
R ¹ M	5	$\begin{array}{c} \text{R}^2 \text{ R}^3 \\ \quad \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}^2 \text{ R}^3 \\ \quad \\ \text{R}^1-\text{C}=\text{C}-\text{NO}_2 \end{array}$	Ausb. in %
CH ₃ MgBr		9	12	31
C ₂ H ₅ MgBr		9	13	62
 -MgBr		9	14	67
C ₆ H ₅ -MgBr		2,6,8,9,10	15,16,17,18,19	52,21,38,77,23
 MgBr		2,7,9	20,21,22	80,49,67
C ₆ H ₅ -CH ₂ -MgCl		9	23	53
		9	24	43
C ₆ H ₅ -CH=CH-MgBr		2,9	25,26	28,70
n-C ₄ H ₉ -C≡C-Li		9	27	55
C ₆ H ₅ -C≡C-Li		9	28	44
 -Li		2,9	29,30	25,51
 Li		9	31	56

Die Umsetzungen lassen sich sehr einfach ausführen: Man vermischt äquimolare Mengen der metallorganischen Verbindung und des Nitroenamins in ätherischer oder Tetrahydrofuran-Lösung und gießt anschließend in verdünnte Salzsäure. Da ein

Gemisch von Phenylmagnesiumbromid und **9** in Äther/Tetrahydrofuran praktisch noch kein Nitrostilben enthält, ist das Zwischenprodukt **11** im aprotischen Lösungsmittel stabil und spaltet erst mit Säure die Aminogruppe ab.

Soweit die in der Tabelle angeführten Reaktionsprodukte bereits bekannt sind, stimmen ihre Schmelzpunkte mit den von uns gefundenen überein.

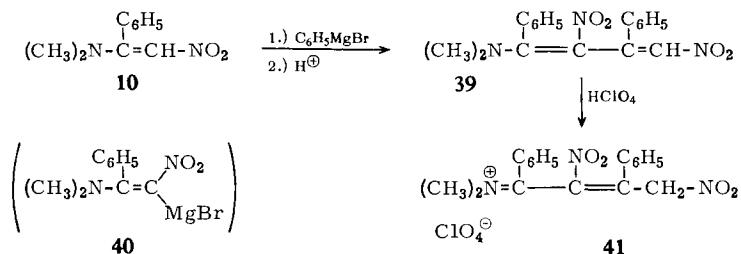
2 ist durch Umsetzung von Nitromethan mit Dimethylformamid-dimethylacetal (**32**) leicht zugänglich⁵⁾.



Analog lassen sich die Nitroenamine **6**–**10** darstellen, wie wir es für **6**³⁾, **7** und **9**⁶⁾ schon früher beschrieben haben. Aus **32** und **38** erhielten wir zwei isomere Nitroenamine (vermutlich *cis-trans*-Isomere)⁶⁾ (**9**). Für die geschilderten Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurde das Hauptprodukt vom Schmelzpunkt 108° verwendet.

Die sterische Anordnung der Substituenten an der Olefinbindung bei den Nitroenaminen **6**–**10** und den bisher unbekanntem Nitroolefinen der Tabelle wurde nicht näher untersucht.

Bei der Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit **10** erhält man das erwartete 2-Nitro-1.1-diphenyl-äthylen (**19**) in nur 23proz. Ausbeute. Überwiegend bildet sich eine rote kristalline Verbindung C₁₈H₁₇N₃O₄ (**39**, Ausb. 45%). Die gleiche Substanz erhält man aus Naphthylmagnesiumbromid und **10**. Der organische Rest der Grignard-Verbindung ist also im Reaktionsprodukt nicht enthalten. Der Elementaranalyse nach sind zwei Moleküle **10** unter Abspaltung von Dimethylamin zusammengetreten:



39 zeigt im IR-Spektrum – wie auch **10** – eine starke Bande bei 1550/cm (NO₂-Gruppen). Die Lichtabsorption mit λ_{max} = 405 mμ (log ε = 4.08, in Methanol) ist bedingt durch die Konjugation der Aminogruppe mit den Nitrogruppen. Im

⁵⁾ H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 27 (1961); H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

⁶⁾ Th. Severin und H.-J. Böhme, Chem. Ber. **101**, 2925 (1968).

NMR-Spektrum von **39** in Trideuteroacetonitril*) erscheinen die Methylgruppen als ein Singulett bei τ 6.93, das Proton am Ende der Butadienkette als Singulett bei 2.97 und die Protonen der Phenylringe als breites Signal bei 2.63. Mit Perchlorsäure in Eisessig erhält man aus **39** ein kristallines Perchlorat (**41**). Im NMR-Spektrum dieses Salzes in Trideuteroacetonitril*) erscheinen die Methylgruppen (infolge der CN-Doppelbindung) als zwei getrennte Singuletts bei τ 6.15 und 6.22, die Methylenprotonen des Kettenendes als Singulett bei 3.98 und die Phenylprotonen als Signalgruppe von 2.3–2.9. Die Signalfächen stehen in Übereinstimmung mit den getroffenen Zuordnungen.

Vermutlich übernimmt die Grignard-Verbindung aus **10** ein Proton unter Bildung von **40**, das dann mit einem zweiten Molekül **10** reagiert. Weitere Untersuchungen zur Sicherung dieser Annahme sind jedoch noch nötig.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1-Nitro-2-dimethylamino-propen-(1) (**8**): 2.6 g *N,N*-Dimethyl-acetamid-dimethylacetal (**33**) und 1.2 g Nitromethan in 5 ccm Äthanol werden 10 Min. zum Sieden erhitzt. Man dampft i. Vak. ein und chromatographiert mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral, Woelm). Gelbe Kristalle, Schmp. 83°, aus Isopropylalkohol. Ausb. 64%.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (130.1) Ber. C 46.15 H 7.74 N 21.52 Gef. C 46.11 H 7.66 N 21.24

2-Nitro-1-dimethylamino-1-phenyl-äthylen (**10**): Eine Mischung aus 6.3 g Dimethylsulfat und 7.45 g *N,N*-Dimethyl-benzamid wird 4 Stdn. auf 60–80° erhitzt. Den entstandenen Komplex⁷⁾ gießt man in eine mit Eis/Kochsalz gekühlte Lösung von 1.15 g Natrium in 75 ccm Äthanol. Dazu gibt man 3.3 g Nitromethan und erhitzt 2 Stdn. zum Sieden. Man dampft i. Vak. ein und chromatographiert wie oben. Gelbe Kristalle, Schmp. 127–128°, aus Isopropylalkohol, Ausb. 25%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (192.2) Ber. C 62.48 H 6.29 N 14.58 Gef. C 62.72 H 6.38 N 14.42

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Nitroenaminen mit Grignard- oder lithiumorganischen Verbindungen: Zu 10 mMol Nitroenamin in 30–50 ccm THF gibt man unter Kühlung mit Eis/Kochsalz die äquimolare Menge oder einen geringen Überschuß der äther. Grignard-Lösung oder der lithiumorganischen Verbindung in THF rasch hinzu. Dann wird in 40 ccm mit Eisstückchen versetzte 3proz. Salzsäure eingegossen. Man extrahiert mit CH_2Cl_2 , trocknet die organische Phase über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 an Al_2O_3 (neutral, Woelm) chromatographiert. Eine rasch wandernde Zone enthält das entstandene Nitroolefin.

1-Nitro-1-phenyl-propen-(1) (**12**): Gelbes Öl, Sdp._{0.5} 115°. Ausb. 31%.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2$ (163.2) Ber. C 66.24 H 5.57 N 8.58 Gef. C 65.80 H 5.72 N 8.08

1-Nitro-1-phenyl-buten-(1) (**13**): Gelbes Öl, Sdp._{0.2} 120°. Ausb. 62%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (177.2) Ber. C 67.78 H 6.26 N 7.91 Gef. C 67.55 H 6.30 N 7.75

*) Tetramethylsilan als innerer Standard.

7) H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Chem. Ber. **96**, 1350 (1963).

1-Nitro-2-cyclohexyl-1-phenyl-äthylen (**14**): Farblose Kristalle, Schmp. 83°, aus Methanol. Ausb. 67%.

$C_{14}H_{17}NO_2$ (231.3) Ber. C 72.69 H 7.41 N 6.06 Gef. C 72.52 H 7.47 N 6.06

2-Nitro-1-phenyl-äthylen (**15**): Gelbe Kristalle, Schmp. 57°, aus Petroläther. Ausb. 52%. Lit.: Schmp. 57°⁸⁾. Misch-Schmp. 57°.

2-Nitro-1-phenyl-propen-(1) (**16**): Gelbe Kristalle, Schmp. 65°, aus Ligroin. Ausb. 21%. Lit.: Schmp. 65°⁹⁾.

$C_9H_9NO_2$ (163.2) Ber. C 66.24 H 5.57 N 8.58 Gef. C 66.60 H 5.43 N 8.45

1-Nitro-2-phenyl-propen-(1) (**17**): Gelbes Öl, Sdp.₅ 80°. Ausb. 38%. Lit.: Sdp.₃ 63—65°¹⁰⁾.

$C_9H_9NO_2$ (163.2) Ber. C 66.24 H 5.57 N 8.58 Gef. C 66.20 H 5.99 N 8.28

1-Nitro-1,2-diphenyl-äthylen (**18**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift chromatographiert man zunächst mit CCl_4 an Al_2O_3 (neutral, Woelm), um Biphenyl abzutrennen, dann erst mit CH_2Cl_2 . Gelbe Kristalle, Schmp. 75°, aus Äthanol. Ausb. 77%. Lit.: Schmp. 75°¹¹⁾.

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225.2) Ber. C 74.66 H 4.92 N 6.22 Gef. C 75.50 H 4.64 N 6.20

2-Nitro-1,1-diphenyl-äthylen (**19**): Gelbe Kristalle, Schmp. 87°, aus Äthanol. Ausb. 23%. Lit.: Schmp. 88—88.5°¹²⁾.

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225.2) Ber. C 74.66 H 4.92 N 6.22 Gef. C 74.40 H 4.96 N 6.05

1-[2-Nitro-vinyl]-naphthalin (**20**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift geht man vor wie bei der Reinigung von **18**. Gelbe Kristalle, Schmp. 88°, aus Äthanol. Ausb. 80%. Lit.: Schmp. 87.5°¹³⁾.

$C_{12}H_9NO_2$ (199.2) Ber. C 72.40 H 4.55 N 7.04 Gef. C 72.00 H 4.59 N 6.96

2-Nitro-1-[naphthyl-(1)]-buten-(1) (**21**): Gelbe Kristalle, Schmp. 33°, aus Methanol. Ausb. 49%.

$C_{14}H_{13}NO_2$ (227.3) Ber. C 73.98 H 5.77 N 6.16 Gef. C 74.15 H 5.88 N 6.26

2-Nitro-2-phenyl-1-[naphthyl-(1)]-äthylen (**22**): Gelbe Kristalle, Schmp. 123°, aus Äthanol. Ausb. 67%. Lit.: Schmp. 123—124°¹⁴⁾.

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275.3) Ber. C 78.52 H 4.76 N 5.09 Gef. C 78.30 H 4.91 N 4.90

1-Nitro-1,3-diphenyl-propen-(1) (**23**): Eine chromatographische Reinigung ist nicht nötig. Farblose Kristalle, Schmp. 58°, aus Methanol. Ausb. 53%.

$C_{15}H_{13}NO_2$ (239.3) Ber. C 75.29 H 5.48 N 5.85 Gef. C 75.26 H 5.60 N 5.76

9-[α -Nitro-styryl]-9,10-dihydro-anthracen (**24**): Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 105°, aus Methanol. Ausb. 43%.

$C_{22}H_{17}NO_2$ (327.4) Ber. C 80.71 H 5.23 N 4.28 Gef. C 81.20 H 5.46 N 4.09

4-Nitro-1-phenyl-butadien-(1,3) (**25**): Gelbe Kristalle, Schmp. 46°, aus Isopropylalkohol. Ausb. 28%. Lit.: Schmp. 46°³⁾, Misch-Schmp. 46°.

⁸⁾ E. Knoevenagel und L. Walter, Chem. Ber. **37**, 4504 (1904).

⁹⁾ H. B. Hass, A. G. Susie und R. L. Heider, J. org. Chemistry **15**, 8 (1950).

¹⁰⁾ K. A. Oglobin und V. P. Semenov, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 2006 (1959), C. A. **54**, 8679b (1960).

¹¹⁾ G. Drefahl und H. Ehrhardt, Chem. Ber. **93**, 500 (1960).

¹²⁾ G. Wittig und W. Gauß, Chem. Ber. **80**, 363 (1947).

¹³⁾ F. Mayer und A. Sieglitz, Chem. Ber. **55**, 1835 (1922).

¹⁴⁾ H. Lettre und J. Belitzsch, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **289**, 220 (1952).

1-Nitro-1.4-diphenyl-butadien-(1.3) (**26**): Gelbe Kristalle, Schmp. 111°, aus Äthanol. Ausb. 70%. Lit.: Schmp. 110°¹⁵).

$C_{16}H_{13}NO_2$ (251.3) Ber. C 76.47 H 5.21 N 5.58 Gef. C 76.60 H 4.96 N 5.54

1-Nitro-1-phenyl-octen-(1)-in-(3) (**27**): Gelbes Öl, Sdp.₃ 160°. Ausb. 55%.

$C_{14}H_{15}NO_2$ (229.3) Ber. C 73.33 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.40 H 6.64 N 6.19

1-Nitro-1.4-diphenyl-buten-(1)-in-(3) (**28**): Gelbe Kristalle, Schmp. 47°, aus Ligroin. Ausb. 44%.

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.2) Ber. C 77.12 H 4.45 N 5.63 Gef. C 77.20 H 4.60 N 5.54

2-[2-Nitro-vinyl]-benzthiazol (**29**): Gelbe Kristalle, Schmp. 157°, aus Isopropylalkohol. Ausb. 25%. Lit.: Schmp. 158–159°¹⁶).

$C_{10}H_7NO_2S$ (205.2) Ber. C 58.52 H 3.44 N 6.83 Gef. C 58.50 H 3.67 N 6.88

2-[α -Nitro-styryl]-benzthiazol (**30**): Gelbe Kristalle, Schmp. 145°, aus Isopropylalkohol. Ausb. 51%.

$C_{16}H_{11}NO_2S$ (281.5) Ber. C 68.27 H 3.94 N 4.98 Gef. C 68.37 H 4.03 N 5.02

4-[α -Nitro-styryl]-dibenzofuran (**31**): Gelbe Kristalle, Schmp. 226–228°, aus Dioxan. Ausb. 56%.

$C_{20}H_{13}NO_3$ (315.3) Ber. C 76.16 H 4.16 N 4.45 Gef. C 76.20 H 4.47 N 4.62

2.4-Dinitro-1-dimethylamino-1.3-diphenyl-butadien-(1.3) (**39**)

a) Die bei der Darstellung von **19** auf der Säule verbleibende rote Substanz wird mit CH_2Cl_2 /Methanol (9:1) eluiert. Man dampft i. Vak. ein und kristallisiert aus Methanol. Rote Kristalle, Schmp. 141°. Ausb. 45%.

$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.3) Ber. C 63.71 H 5.05 N 12.39 Gef. C 63.77 H 5.23 N 12.27

b) Man verfährt wie unter a), verwendet jedoch *a-Naphthylmagnesiumbromid*. Ausb. 53%.

2.4-Dinitro-1-dimethylimino-1.3-diphenyl-buten-(2)-perchlorat (**41**): Man löst unter Erwärmen 100 mg **39** in 2 ccm 0.1 *n* $HClO_4$ in wasserfreier Essigsäure. Beim Erkalten fallen blaßgelbe Kristalle aus. Man saugt ab und wäscht mit Äther. Schmp. 173° (Zers.).

¹⁵) V. V. Perikalin und Ya. S. Bobovich, J. allg. Chem. (russ.) **34**, 3640 (1964), C. A. **62**, 8989h (1965).

¹⁶) V. P. Mamaev und O. P. Shkurko, Khim. Geterotsikl. Soedin., Akad. Nauk Latv. SSR **4**, 516 (1965), C. A. **64**, 675e (1966).