

Theodor Severin, Parimal Adhikary, Eckhard Dehmel und Ingrid Eberhard

Umsetzungen mit Nitroenaminen, IX¹⁾

Nitrovinylisierung von Aldehyden und Ketonen

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 28. Mai 1971)

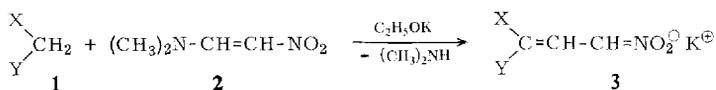
Aldehyde und Ketone mit α -ständiger Methylengruppe lassen sich mit 2-Nitro-1-dimethylamino-äthylen (**2**) zu 2-*aci*-Nitro-äthyliden-Derivaten umsetzen. Ketone mit zwei aktiven Methylengruppen können mit einem oder zwei Äquivalenten **2** reagieren. Die erhaltenen 4-*aci*-Nitro-crotonaldehyd-Derivate reagieren mit Nitroacetaldehyd zu den entsprechenden Derivaten des 1,3-Dinitro-benzols.

Reactions with Nitroenamines, IX¹⁾

Introduction of the Nitrovinyl Group into Aldehydes and Ketones

Aldehydes and ketones containing a methylene group at the α -position react with 1-(dimethylamino)-2-nitroethylene (**2**) to give 2-*aci*-nitroethylidene derivatives. Ketones with two active methylene groups can react with one or two equivalents of **2**. Treatment of derivatives of 4-*aci*-nitrocrotonaldehyde with nitroacetaldehyde produces the corresponding derivatives of 1,3-dinitrobenzene.

Zahlreiche CH-acide Verbindungen lassen sich mit 2-Nitro-1-dimethylamino-äthylen (**2**) (NDÄ) zu Nitrovinyl- bzw. *aci*-Nitroäthyliden-Derivaten umsetzen²⁾. Die Reaktion ist in der Ausführung sehr einfach; man erhitzt die Komponenten in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Alkoholat einige Minuten zum Sieden und erhält so im allgemeinen in hoher Ausbeute die Salze der *aci*-Nitroäthyliden-Derivate (**3**).



Auch Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylengruppe reagieren meist glatt³⁾. Bei Umsetzung einiger Carbonylverbindungen trat jedoch eine Nebenreaktion in den Vordergrund. Schwierigkeiten ergaben sich auch bei Ketonen, die in α - und α' -Stellung eine Methylengruppe enthalten, da hier sowohl das Mono- als auch das Bis-*aci*-nitroäthyliden-Derivat gebildet werden kann. Wir haben in diesen Fällen die Reaktionsbedingungen näher untersucht.

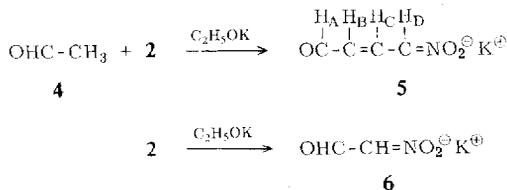
¹⁾ VIII. Mittel.: Th. Severin und H. Kullmer, Chem. Ber. **104**, 440 (1971).

²⁾ Th. Severin und I. Schnabel, Chem. Ber. **102**, 1707 (1969), und vorhergehende Mitteilungen.

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

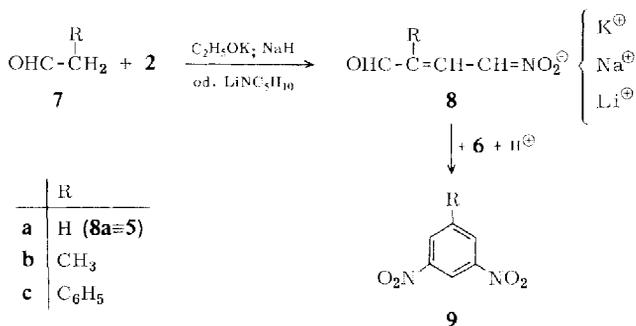
Aldehyde

Setzt man Acetaldehyd in Äthanol mit NDÄ (2) und Kaliumäthylat um, so erhält man einen Niederschlag, der aus den Kaliumsalzen des 4-*aci*-Nitro-crotonaldehyds (5) und des *aci*-Nitro-acetaldehyds (6) besteht.



Es ist schon länger bekannt, daß sich bei der Einwirkung von Alkoholat auf 2-Nitro-1-dialkylamino-äthylen das Salz des Nitro-acetaldehyds bildet⁴⁾. Diese hier unerwünschte Nebenreaktion kann man zurückdrängen, wenn man die Umsetzung bei 0° mit überschüssigem Aldehyd ausführt. Aus der wäßrigen Lösung eines Gemisches von 5 und 6 läßt sich reines 5 mit Kaliumacetat ausfällen.

Bei der Umsetzung von Propionaldehyd und Phenylacetaldehyd mit NDÄ (2) und Kaliumäthylat in Äthanol tritt die Bildung von 6 noch stärker in den Vordergrund bzw. ist die Abtrennung von 6 schwieriger. Reinen 4-*aci*-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd (als Natrium- bzw. Lithiumsalz) (8c) erhält man aus 7c und NDÄ (2) in Tetrahydrofuran mit Natriumhydrid oder Lithiumpiperidid. Ebenso läßt sich das Salz des 4-*aci*-Nitro-2-methyl-crotonaldehyds (8b) darstellen. Die Synthese von 5 in aprotischem Medium bringt keinen Vorteil.



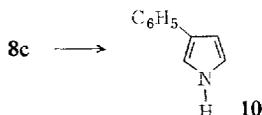
Die Struktur von 5 ergibt sich aus dem NMR-Spektrum⁵⁾: Man findet für H_A ein Dublett bei τ 0.65 ($J_{AB} = 8$ Hz), für H_B ein doppeltes Dublett bei τ 3.80 ($J_{BC} = 15$ Hz), für H_C ein doppeltes Dublett bei τ 2.28 ($J_{CD} = 10$ Hz) und für H_D ein Dublett bei τ 2.95. 6 zeigt je Dublett bei τ 0.30 und τ 3.33 ($J = 8$ Hz), so daß man bei einer Mischung von 5 und 6 das Mengenverhältnis aus den Signalfächen ermitteln kann. Ebenso eindeutig ergeben sich die Strukturen von 8b und 8c aus den NMR-Spektren (s. Versuchsteil).

⁴⁾ C. D. Hurd und L. T. Sherwood, J. org. Chemistry **13**, 471 (1948).

⁵⁾ In D₂O, 3-Trimethylsilyl-propansulfonsäure, Natrium-Salz, als innerer Standard.

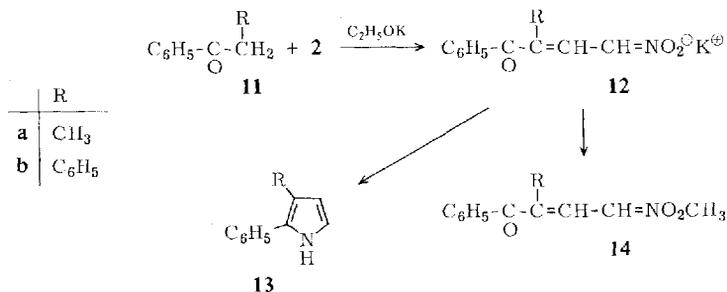
Mit Säuren erhält man aus **8a–c** nur zersetzliche Produkte. **8a–c** lassen sich mit Nitroacetaldehyd in saurem Medium zu Dinitrobenzolderivaten umsetzen (**9a–c**). Statt **6** kann man auch NDÄ (**2**) verwenden, da NDÄ durch Säure in Gegenwart von Wasser zu Nitroacetaldehyd hydrolysiert wird. Diese Synthese von Derivaten des Dinitrobenzols ist dann besonders einfach auszuführen, wenn der betreffende Aldehyd auch in Alkohol/Alkoholat mit NDÄ in wesentlichem Umfang reagierte. Man erhitzt so 1 Mol Aldehyd und 2 Mol NDÄ zunächst mit Alkoholat, dann unter Zusatz von Säure.

Wie schon berichtet, können die aus Methylarylketonen und NDÄ erhaltenen Nitroäthyliden-Derivate durch Reduktion mit Natriumdithionit zu Arylpyrrolen umgesetzt werden³⁾. Analog läßt sich **8c** zum 3-Phenyl-pyrrol (**10**) cyclisieren.

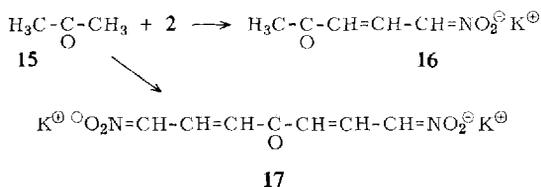


Ketone

Wie Acetophenon lassen sich auch Propiophenon und Phenylbenzylketon mit NDÄ mit hohen Ausbeuten zu den betreffenden *aci*-Nitroäthyliden-Derivaten (**12a** und **12b**) umsetzen. Die Strukturen werden durch Elementaranalysen der Methylierungsprodukte (**14a** und **14b**) gesichert. Mit Dithionit erhält man die Pyrrole **13a** und **13b**.

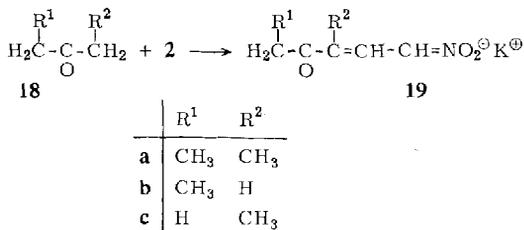


Über die Umsetzung von Aceton mit NDÄ haben wir schon früher berichtet⁶⁾. 1 Mol Aceton reagiert mit 2 Mol NDÄ und Alkoholat in guter Ausbeute zum Salz des Bis-*aci*-nitro-heptadienons **17**. Das Salz des *aci*-Nitro-pentenons **16** erhält man in reiner Form nur mit einem größeren Überschuß an Aceton. Äquimolare Mengen Aceton und NDÄ ergeben ein Gemisch von **16** und **17**.



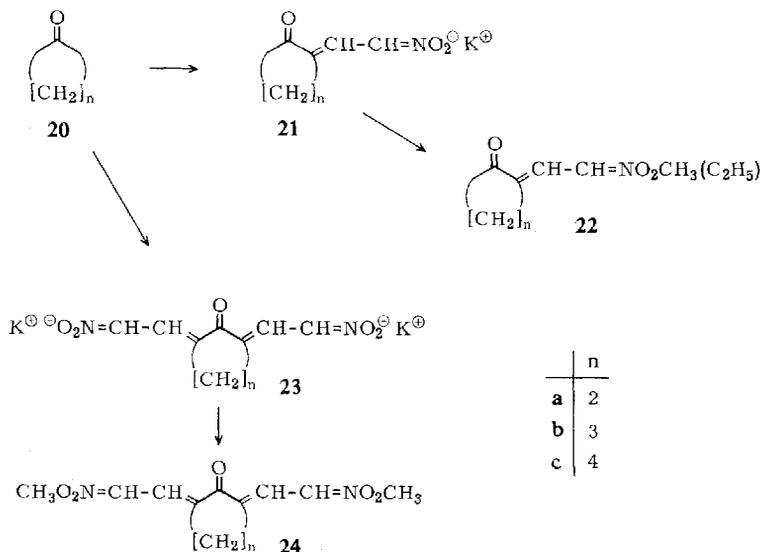
⁶⁾ Th. Severin, P. Adhikary und I. Schnabel, Chem. Ber. **102**, 1325 (1969).

Aus Diäthylketon und NDÄ dagegen ist nur das Mono-*aci*-nitroäthyliden-Derivat **19a** leicht darstellbar; die zweite Methylengruppe reagiert so träge, daß auch mit einem Überschuß an NDÄ überwiegend nur **19a** erhalten wurde. Danach war zu erwarten, daß im Methyläthylketon bevorzugt die Methylgruppe mit NDÄ reagiert. Mit überschüssigem Keton erhält man jedoch ein Gemisch von **19b** und **19c**.



Dieses Ergebnis wie auch das Mengenverhältnis ist dem NMR-Spektrum zu entnehmen⁵⁾. Für **19b** sind die Signale der Äthylgruppe mit einem Triplett bei τ 8.82 und einem Quartett bei τ 6.34 charakteristisch; **19c** zeigt für die der Ketogruppe benachbarte Methylgruppe ein Singulett bei τ 7.60 und für die Methylgruppe an C-3 ein Dublett bei τ 8.32 ($J = 1$ Hz, Allylkopplung). Das Mengenverhältnis von **19b**:**19c** beträgt etwa 1:1. Das für die Struktur **19a** eindeutige NMR-Spektrum ist im Versuchsteil angegeben.

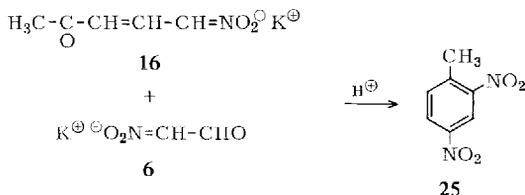
Deutliche Reaktivitätsunterschiede findet man auch bei cyclischen Ketonen. Aus einem Mol Cyclohexanon (**20b**) und zwei Mol NDÄ ist das Bis-*aci*-nitroäthyliden-Derivat **23b** leicht darstellbar. Die Umsetzung des Cyclopentanons (**20a**) zum Bis-*aci*-nitroäthyliden-Derivat **23a** haben wir schon früher beschrieben⁶⁾. Die Monosubstitutionsprodukte **21a** und **21b** erhält man auch mit einem Überschuß an Keton nur im Gemisch mit den Bis-Verbindungen **23a** und **23b**. Eine Auftrennung erreicht man durch Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden oder durch Chromatographie an Cellulose.



Beim Cycloheptanon (**20c**) ist dagegen die Synthese des Mono-*aci*-nitroäthyliden-Derivates **21c** unproblematisch, während die Bis-Verbindung **23c** nicht rein erhalten wurde.

Die Strukturen ergeben sich wieder aus den NMR-Spektren⁵⁾. **21c** zeigt je 1 Dublett bei τ 2.57 (1 H) ($J = 10$ Hz) und τ 3.01 (1 H) sowie breite Signalgruppen bei τ 7.4 (4 H) und τ 8.3 (6 H). **23b** ergibt je 1 Dublett bei 2.28 (2 H) und τ 2.97 (2 H) ($J = 11$ Hz), ein Triplett mit breiten Signalen bei τ 7.4 (4 H) ($J = 6$ Hz) sowie ein Multiplett bei τ 8.2 (2 H). Für **21b** findet man je ein Dublett bei τ 2.40 und τ 3.06 sowie breite Signalgruppen bei τ 7.5 und τ 8.2. Die Signale des Dubletts bei τ 2.40 sind durch Allylkopplung schwach zu Triplets aufgespalten ($J = 2$ Hz). Infolge geringer Verunreinigungen liefert die Integration der Signalfächen keine genauen Werte. Die Strukturen **21a–c** und **23b** werden weiterhin durch Darstellung der Alkylierungsprodukte mit Dimethylsulfat bzw. Triäthylxonium-tetrafluoroborat gesichert.

Die aus Ketonen erhaltenen *aci*-Nitroäthyliden-Derivate lassen sich nicht so leicht wie die aus Aldehyden dargestellten Verbindungen mit Nitroacetaldehyd zu Dinitrobenzol-Derivaten cyclisieren. Erhitzt man **16** und **6** in schwach saurem Medium, so erhält man 2,4-Dinitro-toluol (**25**) in nur 4proz. Ausbeute. Weitere Untersuchungen zur Verbesserung der Reaktionsbedingungen sind noch nötig.



Beschreibung der Versuche

4-aci-Nitro-crotonaldehyd, Kalium-Salz (5 = 8a): Zur eisgekühlten Lösung von 0.6 g *2-Nitro-1-dimethylamino-äthyl*en (**2**) in 5 ccm Acetonitril und 5 ccm *Acetaldehyd* (**4 = 7a**) gibt man unter lebhaftem Umschwenken langsam tropfenweise eine Lösung von 0.25 g *Kalium* in 3 ccm *Äthanol*. Das bei 0° innerhalb von 1½ Stdn. ausgefallene Produkt ist dem NMR-Spektrum nach reines **5** (0.1 g). Aus dem Filtrat wird durch Äther ein Gemisch von **5** und dem *Kalium-Salz des aci-Nitro-acetaldehyds* (**6**) (etwa 1:1) ausgefällt. Man löst in sehr wenig Wasser, gibt festes Kaliumacetat hinzu und kühlt auf 0°. Dabei kristallisiert reines **5** aus. Gelbe Kristalle, Ausb. 24%.

IR (KBr): 1640/cm (CO).

NMR-Spektrum s. S. 2857.

4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyd, Natrium-Salz (8b): Zu einer Lösung von 1.16 g **2** und 0.70 g *Propionaldehyd* (**7b**) in 50 ccm absol. THF gibt man unter Rühren in kleinen Anteilen 0.24 g *Natriumhydrid*. Nach 5–10 Min. kühlt man auf 0°, saugt ab und wäscht mit CH₂Cl₂. Gelbes Salz, Ausb. 67%.

NMR (D₂O)⁵⁾: s τ 8.21 (3H), d 2.78 (1H) ($J = 11$ Hz), d 2.42 (1H), s 0.72 (1H).

4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd, Natrium-Salz (8c): Zu einer Lösung von 1.16 g **2** und 1.8 g *Phenylacetaldehyd* (**7c**) in 5 ccm absol. DMF gibt man unter Rühren in kleinen Anteilen 0.24 g *Natriumhydrid*. Man läßt noch 15 Min. bei Raumtemp. rühren und fügt dann 20 ccm absol. Äther hinzu. Das ausgeschiedene Öl wird durch Dekantieren abgetrennt und in 10 ccm

Acetonitril aufgenommen. Durch Zusatz von 100 ccm CH_2Cl_2 wird **8c** ausgefällt. Man kühlt auf 0° , saugt ab, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet im Vakuumexsikkator. Gelbes Salz, Ausb. 63% (bez. auf **2**).

NMR (D_2O)⁵⁾: d τ 3.07 (1 H) ($J = 10$ Hz), m 2.60 (5H), d 2.22 (1 H), s 0.58 (1 H).

4-aci-Nitro-2-phenyl-crotonaldehyd, Lithium-Salz (8c): Zu einer Lösung von 0.44 g **2** und 0.50 g Phenylacetaldehyd (**7c**) in 20 ccm absol. THF gibt man eine Lösung von Lithiumpiperidid, bereitet aus 10 ccm absol. THF, 0.6 ccm Piperidin und 1.2 ccm Butyllithium (20proz. in Hexan). Man läßt $1\frac{1}{2}$ Stdn. stehen und dampft dann im Umlaufverdampfer i. Vak. ein. Aus dem zurückbleibenden Öl wird durch Zusatz von 20 ccm Acetonitril **8c** ausgefällt. Man saugt ab, wäscht mit Acetonitril sowie Äther und trocknet im Vakuumexsikkator. Gelbes Salz, Ausb. 60%.

NMR-Spektrum: Wie das des Natrium-Salzes.

aci-Nitro-acetaldehyd, Kalium-Salz (6): Äquimolare Mengen *2-Nitro-1-dimethylamino-äthyl*en (**2**) und Kaliumäthylat werden in Äthanol 4–5 Min. zum Sieden erhitzt. Man kühlt auf 0° und saugt ab. Farbloses bis schwach bräunliches Salz, Ausb. 50%.

NMR-Spektrum s. S. 2857.

*Umsetzung von Propiophenon (11a), Pentanon-(3) (18a), Butanon-(2) (18b) und Cycloheptanon (20c) mit 2-Nitro-1-dimethylamino-äthyl*en (**2**): Zu einer siedenden Lösung von 0.6 g **2** und 8 mMol des betreffenden Ketons in 7 ccm Acetonitril gibt man eine Lösung von 0.20 g Kalium in 3 ccm Äthanol, erhitzt weitere 4–5 Min. zum Sieden, kühlt auf 0° und vervollständigt die Fällung durch Zusatz von Äther im Überschuß. Gelbe Salze, Ausb. um 90%.

4-aci-Nitro-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (12a), aus 11a: IR (KBr): 1570/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$).

1-aci-Nitro-3-methyl-hexen-(2)-on-(4), Kalium-Salz (19a), aus 18a: NMR (D_2O)⁵⁾: t τ 8.91 (3 H) ($J = 7$ Hz), s 8.20 (3 H), q 7.18 (2H), d 2.90 (1 H) ($J = 10$ Hz), d 2.30 (1 H).

Gemisch von 1-aci-Nitro-hexen-(2)-on-(4), Kalium-Salz (19b), und 1-aci-Nitro-3-methyl-penten-(2)-on-(4), Kalium-Salz (19c), aus 18b: NMR-Spektrum s. S. 2859.

1-[2-aci-Nitro-äthyliden]-cycloheptanon-(2), Kalium-Salz (21c) aus 20c: IR (KBr): 1640 (CO), 1535/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$). NMR-Spektrum s. S. 2860.

4-aci-Nitro-1.2-diphenyl-buten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (12b): Zur siedenden Lösung von 1.16 g **2** und 1.96 g Desoxybenzoin (**11b**) in 12 ccm Äthanol gibt man eine heiße Lösung von 0.4 g Kalium in 8 ccm Äthanol, erhitzt weiter 4 Min. zum Sieden, kühlt auf 0° und fällt mit Äther. Zur Reinigung kann man aus wäßr. Lösung mit Kaliumacetat fällen. Gelbe Kristalle, Ausb. 75%.

IR (KBr): 1630 (CO), 1550/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$).

1.3-Bis-[2-aci-nitro-äthyliden]-cyclohexanon-(2), Dikalium-Salz (23b): Zur siedenden Lösung von 2.32 g **2** und 0.98 g Cyclohexanon (**20b**) in 20 ccm Äthanol gibt man eine heiße Lösung von 0.80 g Kalium in 10 ccm Äthanol, erhitzt weitere 4–5 Min. zum Sieden, kühlt auf 0° und saugt ab (abpressen!). Dunkelrote Kristalle, Ausb. 60%.

IR (KBr): 1605/cm (CO).

NMR-Spektrum s. S. 2860.

1-[2-aci-Nitro-äthyliden]-cyclohexanon-(2), Kalium-Salz (21b): In ein siedendes Gemisch von 15 ccm Cyclohexanon (**20b**) und 10 ccm Acetonitril tropft man gleichzeitig eine Lösung

von 0.6 g **2** in 5 ccm Cyclohexanon und 5 ccm Acetonitril sowie eine Lösung von 0.20 g *Kalium* in 5 ccm *Äthanol* ein. Man erhitzt weitere 4 Min. zum Sieden und stellt dann 30 Min. in Eiswasser. Das ausgeschiedene Gemisch von **21b** und **23b** wird abgesaugt und verworfen; aus dem Filtrat fällt man mit überschüss. Äther **21b**. Gelbes Salz, Ausb. 54% (bez. auf **2**).

NMR-Spektrum s. S. 2860.

1-[2-aci-Nitro-äthyliden]-cyclopentanon-(2), Kalium-Salz (21a): Zur siedenden Lösung von 0.6 g **2** in 5 ccm *Cyclopentanon* (**20a**) und 5 ccm Acetonitril tropft man innerhalb von 2–3 Min. eine Lösung von 0.20 g *Kalium* in 3 ccm *Äthanol*, erhitzt weitere 2 Min. zum Sieden und kühlt 30 Min. in Eiswasser. Der aus einem Gemisch von **23a** und **21a** bestehende Niederschlag wird abgesaugt und verworfen. Aus dem Filtrat fällt man mit überschüss. Äther **21a**, das noch **23a** enthält. Zur Reinigung chromatographiert man mit *Äthanol/Wasser* (9:1) über Cellulose (MN-Cellulosepulver für die Säulenchromatographie; MN 2100 ff; Macherey, Nagel u. Co., Düren). Die gelbe Fraktion wird aufgefangen und bei 30° i. Vak. eingedampft. Gelbes Salz, Ausb. 38% (bez. auf **2**).

Darstellung der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen aus den Salzen der aci-Nitro-Verbindungen: Eine Lösung von 1.0 g des *aci-Nitro-Salzes* in 30 ccm Wasser wird mit 2 g Natriumhydrogencarbonat und 2.0 g *Dimethylsulfat* versetzt und bei Raumtemp. kräftig gerührt. Der in 4–6 Stdn. ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und in Methylenchlorid aufgenommen; man wäscht mit Wasser, trocknet mit CaCl₂ und dampft i. Vak. ein. Durch erneute Zugabe von Natriumhydrogencarbonat und *Dimethylsulfat* zum Filtrat und weiteres Rühren kann die Ausb. gesteigert werden. Falls kein fester Niederschlag entsteht, wird das Gemisch frühestens 6 Stdn. nach Zugabe des *Dimethylsulfats* mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Zur Reinigung kann man mit Methylenchlorid über Al₂O₃ (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt.-St. III) filtrieren.

4-[O-Methyl-aci-nitro]-2-methyl-1-phenyl-buten-(2)-on-(1) (14a) aus 12a: Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 95–102°, Ausb. 70%.

C₁₂H₁₃NO₃ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.70 H 6.00 N 6.29

IR (KBr): 1640 (CO), 1580/cm (NO₂CH₃).

1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclopentanon-(2) (22a) aus 21a: Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 86–88°, Ausb. 46%.

C₈H₁₁NO₃ (169.2) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28 Gef. C 57.10 H 6.44 N 8.04

IR (KBr): 1710 (CO), 1565/cm (NO₂CH₃).

1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cycloheptanon-(2) (22c) aus 21c: Aus Isopropylalkohol hellgelbe Kristalle, Schmp. 74–76°, Ausb. 31%.

C₁₀H₁₅NO₃ (197.2) Ber. C 60.90 H 7.66 N 7.10 Gef. C 60.68 H 7.66 N 7.35

IR (KBr): 1670 (CO), 1555/cm (NO₂CH₃).

1.3-Bis-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexanon-(2) (24b): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift verwendet man auf 1 g *Salz 23b* 4 g Natriumhydrogencarbonat und 4 g *Dimethylsulfat*. Man chromatographiert an Al₂O₃ (Woelm, Akt.-St. I). Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 126–128°, Ausb. 15%.

C₁₂H₁₆N₂O₅ (268.3) Ber. C 53.73 H 6.02 N 10.44 Gef. C 54.11 H 6.09 N 10.17

IR (KBr): 1650 (CO), 1555/cm (NO₂CH₃).

1-[2-(O-Äthyl-aci-nitro)-äthyliden]-cyclohexanon-(2) (22b): Zu einer mit Eis gekühlten Suspension von 0.50 g **21b** in 20 ccm CH₂Cl₂ gibt man eine ebenfalls eiskalte Lösung von 0.50 g *Triäthylxonium-tetrafluorborat* in 5 ccm CH₂Cl₂, rührt unter weiterer Kühlung

30 Min., filtriert, wäscht die Lösung 3mal mit Eiswasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein. Aus Isopropylalkohol gelbe Kristalle, Schmp. 83–88°, Ausb. 72%.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (197.2) Ber. C 60.90 H 7.66 N 7.10 Gef. C 60.60 H 7.37 N 7.15

IR (KBr): 1670 (CO), 1545/cm ($\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

1.3-Dinitro-benzol (9a) aus *4-aci-Nitro-crotonaldehyd*: 1 g einer Mischung äquimolarer Mengen von *4-aci-Nitro-crotonaldehyd*, *Kalium-Salz (5)*, und *aci-Nitro-acetaldehyd*, *Kalium-Salz (6)*, wird in 20 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Eisessig versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur, extrahiert mit CH_2Cl_2 , wäscht den Auszug mit Wasser und trocknet über CaCl_2 . Zur Reinigung chromatographiert man mit CH_2Cl_2 über Al_2O_3 (Woelm, Akt.-St. III). Das Produkt ist nach IR-Spektrum und Misch-Schmp. identisch mit *1.3-Dinitro-benzol (9a)*. Ausb. 20%.

3.5-Dinitro-toluol (9b): Eine Lösung von 0.50 g *4-aci-Nitro-2-methyl-crotonaldehyd*, *Natrium-Salz (8b)*, und 0.50 g *aci-Nitro-acetaldehyd*, *Kalium-Salz (6)*, in 20 ccm Wasser wird mit 5 ccm Eisessig versetzt und bis zum Sieden erhitzt. Man arbeitet auf wie bei **9a**. Aus CH_2Cl_2 blaßgelbe Kristalle, Schmp. 92° (Lit.-Schmp. 92–93°⁷⁾), Ausb. 24%.

$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ (182.1) Ber. C 46.16 H 3.32 N 15.38 Gef. C 46.15 H 3.58 N 15.12

3.5-Dinitro-biphenyl (9c): Zu einer siedenden Lösung von 1.20 g *Phenylacetaldehyd (7c)* und 2.32 g **2** in 15 ccm Äthanol gibt man eine Lösung von 1.2 g *Kalium* in 15 ccm Äthanol, erhitzt 3 Min. unter Rückfluß, läßt noch 15 Min. heiß stehen, fügt dann 15 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig hinzu und erhitzt erneut 4 Min. auf Siedetemperatur. Es wird wie bei **9a** aufgearbeitet. Aus CCl_4 farblose Kristalle, Schmp. 149° (Lit.-Schmp. 147.5–148.5°⁸⁾), Ausb. 40%.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ (244.2) Ber. C 59.00 H 3.28 N 11.45 Gef. C 59.23 H 3.54 N 11.49

2.4-Dinitro-toluol (25): Eine Lösung von 5.0 g *1-aci-Nitro-penten-(2)-on-(4)*, *Kalium-Salz (16)*, und 4.0 g *aci-Nitro-acetaldehyd*, *Kalium-Salz (6)*, in 100 ccm Wasser wird mit 20 ccm Eisessig versetzt und 2–3 Min. zum Sieden erhitzt. Man arbeitet auf wie bei **9a**. Nach der Reinigung über Al_2O_3 wird auf einer präparativen Kieselgel-Platte mit $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ (1:1) aufgetrennt. Identifizierung durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum. Ausb. 4%.

Darstellung der Pyrrole 10, 13a und 13b: 1 g des betreffenden *aci-Nitroketons* und 10 g *Natriumdithionit* werden in 20 ccm Wasser 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man kühlt auf Raumtemperatur, extrahiert das Reaktionsprodukt mit CH_2Cl_2 , wäscht die organische Phase mit Wasser, trocknet über CaCl_2 und dampft i. Vak. ein.

3-Phenyl-pyrrol (10) aus **8c**: Reinigung durch Sublimation bei 0.1 Torr/90–100°, farblose Kristalle, Schmp. 40–43°, Ausb. 15%.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ (143.2) Ber. C 83.88 H 6.33 N 9.78 Gef. C 83.59 H 6.09 N 9.57

3-Methyl-2-phenyl-pyrrol (13a) aus **12a**: Reinigung durch Sublimation bei 0.1 Torr/60–80°, farblose Nadeln, Schmp. 34°, Ausb. 18%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}$ (157.2) Ber. C 84.04 H 7.05 N 8.91 Gef. C 83.95 H 7.01 N 8.82

2.3-Diphenyl-pyrrol (13b) aus **12b**: Aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln, Schmp. 127°, Ausb. 35%.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}$ (218.3) Ber. C 88.04 H 5.55 N 6.42 Gef. C 87.96 H 5.75 N 6.40

⁷⁾ W. Städel, Liebigs Ann. Chem. **217**, 190 (1883).

⁸⁾ H. M. L. Dieteren und C. Koningsberger, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 5–16 (1963).