

Umsetzungen mit Nitroenaminen, XII¹⁾

Umsetzung von Estern und Lactonen mit Nitroenaminen

Holger Lerche*, Dieter König und Theodor Severin

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
D-8000 München 2, Sophienstraße 10

Eingegangen am 17. Dezember 1973

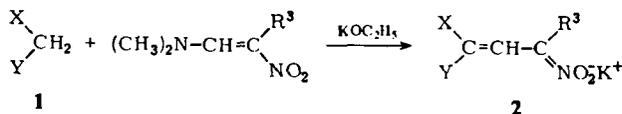
Ester von Carbonsäuren sowie Lactone mit α -ständiger Methylene-Gruppe lassen sich über die Lithium-Salze mit 1-Dimethylamino-2-nitroäthylen oder 1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen zu *aci*-Nitroäthyliden- bzw. *aci*-Nitropropyliden-Derivaten umsetzen (3+4 \rightarrow 5). Die Verbindungen 5d–k gehen auf Kieselgel in die Ketoester 9d–k über.

Reactions with Nitroenamines, XII¹⁾

Reaction of Esters and Lactones with Nitroenamines

Lithium salts of carboxylic esters and lactones with a methylene group in the α -position react with 1-dimethylamino-2-nitroethylene or 1-dimethylamino-2-nitro-1-propene to give the corresponding *aci*-nitroethylidene- or *aci*-nitropropylidene derivatives (3+4 \rightarrow 5). On silica gel the compounds 5d–k are transformed into the keto esters 9d–k.

In einer Reihe von Mitteilungen haben wir über Umsetzungen CH-acider Verbindungen mit 1-Dimethylamino-2-nitroäthylen (4a) und anderen Nitroenaminen berichtet²⁾. In Gegenwart von Basen reagieren die Komponenten unter Bildung von *aci*-Nitroäthyliden-Derivaten (2) der CH-aciden Verbindungen.



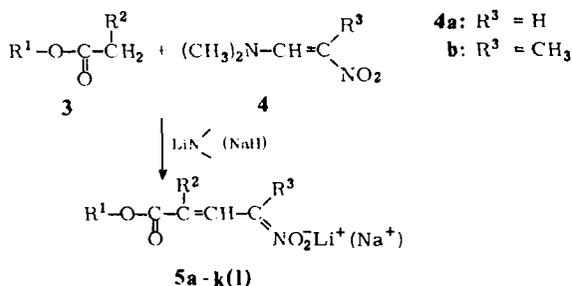
Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylene-Gruppe lassen sich z. B. auf diese Weise mit 4 und Alkoholat in Äthanol umsetzen. Analog erhält man aus Malonester mit hoher Ausbeute den (*aci*-Nitroäthyliden)malonester. Verbindungen mit nur einer aktivierenden Estergruppe sind jedoch wegen zu geringer CH-Acidität zur Umsetzung mit Nitroenaminen in Alkoholen als Lösungsmittel nicht befähigt. Wir haben daher die in neuerer Zeit vielfach verwendeten Lithium-Salze von Carbonsäureestern³⁾ herangezogen. Die aus Estern 3 mit Lithium-cyclohexylisopropylamid darstellbaren

¹⁾ XI. Mittel.: Th. Severin und D. König, Chem. Ber. 107, 1499 (1974), vorstehend.

²⁾ Th. Severin, P. Adhikary, E. Dehmel und I. Eberhard, Chem. Ber. 104, 2856 (1971), und vorhergehende Mitteilungen.

³⁾ M. W. Rathke und A. Lindert, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2318 (1971); G. M. Moersch und A. R. Burkett, J. Org. Chem. 36, 1149 (1971).

Salze bilden mit den Nitroenaminen **4** in Tetrahydrofuran zunächst farblose Addukte. Erst beim Kochen der Lösungen tritt als Folge der Abspaltung von Dimethylamin intensive Gelbfärbung auf. Der zweite Reaktionsschritt kann durch Zugabe von Äthanol beschleunigt werden. Auf diese Weise wurden die *aci*-Nitro-Verbindungen **5a–k** erhalten. In einigen Fällen kann man Ester und Nitroenamine auch in Dimethylformamid mit Natriumhydrid als Base umsetzen (**5l**).



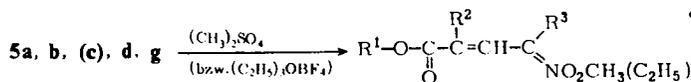
	R ¹	R ²	R ³	%Ausb.
3, 5a		$\backslash \text{CH}_2 - \text{CH}_2 /$	H	60
b		$\backslash \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 /$	H	55
c			H	51
d	C ₂ H ₅	H	CH ₃	50
e	(CH ₃) ₃ C	H	CH ₃	26
f	(CH ₃) ₃ C	C ₂ H ₅	CH ₃	40
g	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	55
h	CH ₃	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	ClH ₃	40
i	CH ₃	1-Naphthyl	CH ₃	48
j		$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 /$	CH ₃	90
k		$\backslash \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 /$	CH ₃	70
l	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H	73

Die angegebenen Ausbeuten wurden nach zum Teil verlustreicher Reinigung bestimmt. In den Rohprodukten liegen größere Mengen vor. Besonders gut reagieren α -arylstituierte Ester (**5g–i**) sowie γ - und δ -Lactone (**5a–c, j, k**).

Die Strukturen der Reaktionsprodukte ergeben sich aus den NMR-Spektren. Die Zuordnung der Signale sei an einem Beispiel aufgezeigt. Bei **5l** findet man für die Äthylgruppe ein Triplett bei $\delta = 1.20$ ppm ($J = 7.0$ Hz) sowie ein Quadruplett bei $\delta = 4.23$ ppm. Die H-Atome der *aci*-Nitroäthyliden-Gruppe ergeben je ein Dublett bei $\delta = 6.69$ und 7.98 ppm ($J = 10.0$ Hz), deutlich getrennt vom breiten Singulett des Benzolringes.

Auch bei den übrigen Verbindungen bereitet die Interpretation keine besonderen Schwierigkeiten. Einzelheiten sind im experimentellen Teil enthalten. Die NMR-Spektren lassen jedoch auch erkennen, daß die nach den oben beschriebenen Verfahren

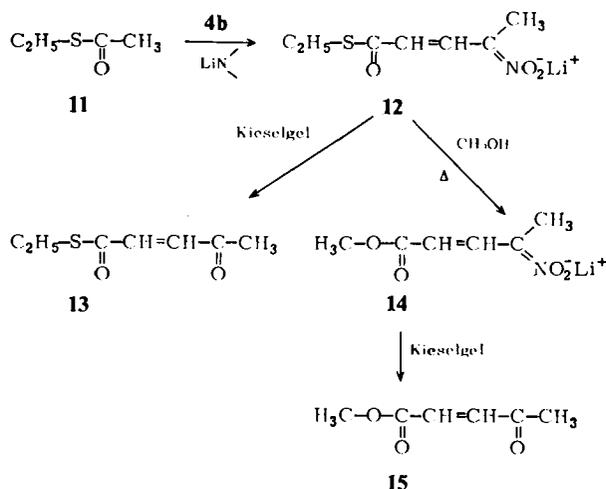
Bei Verbindungen mit endständiger Nitrogruppe sind Untersuchungen über Möglichkeiten zur Umwandlung der Nitrogruppe in eine Aldehyd-Funktion noch nicht abgeschlossen. Wir haben Verbindungen dieser Reihe mit Dimethylsulfat methyliert bzw. mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat äthylert.



10 a, b, (c), d, g

Die NMR-Spektren der *O*-Alkyl-*aci*-nitro-Verbindungen **10** bestätigen die angenommenen Strukturen; sie zeigen weiterhin, daß Gemische von *cis-trans*-Isomeren vorliegen. In den MS-Spektren sind die Molekül-Peaks verhältnismäßig schwach. Stärkere Signale findet man für die durch Abspaltung von Formaldehyd gebildeten Ionen.

Auf die beschriebene Weise läßt sich Essigsäure-methylester nur in schlechter Ausbeute zu dem *aci*-Nitro-Ester **14** umsetzen. Man erhält diese Verbindung jedoch, wenn man Thioessigsäure-*S*-äthylester einsetzt und das zunächst gebildete Salz **12** mit Methanol kocht. Die weitere Umwandlung in den Ketoester **15** bestätigt die Struktur.



Experimenteller Teil

Bei den NMR-Spektren wurde als innerer Standard Tetramethylsilan für $CDCl_3$ und 3-Trimethylsilylpropansulfonsäure, Natrium-Salz, für D_2O als Lösungsmittel ($\delta = 0.00$ ppm) verwendet. Die Massenspektren wurden mit einem Varian CH7-Gerät bei 70 eV und $160^\circ C$ Ionenquellentemp. aufgenommen. Zur Säulenchromatographie wurden Kieselgel für die Trockensäulenchromatographie, Aluminiumoxid-I sowie Aluminiumoxid zur Trockensäulenchromatographie, alle der Fa. Woelm, für die präparative Schichtchromatographie PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ und PSC-Fertigplatten Aluminiumoxid F₂₅₄ (Typ T) der Fa. Merck verwendet.

⁴⁾ H. Bredereck, F. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. **73**, 493 (1961); H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. **641**, 27 (1961).

1-Dimethylamino-2-nitroäthylen (**4a**)⁴⁾, 1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen (**4b**)¹⁾ wurden nach der Literatur dargestellt. Vor der Verwendung sollte **4b** mit CH_2Cl_2 über Al_2O_3 -I filtriert werden.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der aci-Nitrosalze 5a–k: Unter trockenem N_2 und Feuchtigkeitsausschluß injiziert man durch ein Gummiseptum 30 ml wasserfreies, frisch über eine Al_2O_3 -I-Säule filtriertes THF, danach 2.0 ml (0.01 mol) über Calciumhydrid dest. Cyclohexylisopropylamin und nach Kühlung in MeOH/CO_2 auf -78°C 5.0 ml (0.01 mol) 20proz. n-Butyllithium in Hexan. Nach 30 min setzt man auf gleiche Weise den betreffenden Ester bzw. das Lacton zu (falls fest, in THF gelöst). Nach weiteren 30 min wird unter Rühren 0.01 mol des Nitroenamins **4a** (in fester Form) bzw. **4b** (in THF gelöst) zugegeben. Man ersetzt die Kühlung durch ein Wasserbad von 30 – 40°C und hält etwa 30 min auf dieser Temp. Dabei tritt eine gelbe bis rote Färbung auf. Danach kocht man 15 min unter Rückfluß, gibt 5 ml Methanol oder Äthanol hinzu und erhitzt weiter zum Sieden. Die Kochdauer ist von der Reaktivität der einzelnen Ester abhängig. Für **5j**, **k** sind 15–30 min ausreichend, bei **5d–h** muß etwa 1 h gekocht werden. Für **5a**, **b**, **c** genügt schon eine Kochdauer von 10 min, und ein Alkoholzusatz ist entbehrlich. Bräunliche Verfärbung oder auftretende Trübung deuten auf Zersetzung hin. Die so erhaltene Lösung wird i. Vak. eingeengt, wobei man langsam bis auf 50°C erhöht und etwa 1 h auf dieser Temp. i. Vak. beläßt. Durch Zusatz von Äther zu dem festen oder öligen Rückstand erhält man das Lithium-Salz der gebildeten aci-Nitroverbindung meist als festen Niederschlag. Man saugt ab, wäscht mehrfach mit Äther und trocknet 2 h i. Vak. bei 60°C . Der Rückstand kann auch in wenig Acetonitril gelöst und anschließend mit Äther gefällt werden. Diese Reinigung ist verlustreich. Ist der Rückstand in Äther löslich, wird er ohne Reinigung verwendet. Die tatsächlichen Ausbeuten sind höher als die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen, da beim Umfällen Verluste auftreten. In einigen Fällen lassen die NMR-Spektren Verunreinigungen erkennen. Die Ausbeute konnte dann nicht exakt ermittelt werden. Voraussetzung für das Gelingen ist die Verwendung reiner Ausgangssubstanzen sowie strenger Ausschluß von Wasser.

2-(aci-Nitroäthyliden)- γ -butyrolacton, Lithium-Salz (5a): Das Salz fällt schon in 60°C warmem Wasser aus. Es wird mit THF gewaschen und getrocknet. Orangefarbenes Pulver, Ausb. 60%. — IR (KBr): 1720 (C=O), 1600 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 2.62$ ppm (t, $J = 6.0$ Hz, CH_2), 3.68 (t, $J = 6.0$ Hz, OCH_2), 6.99 und 7.36 (2 d, $J = 10.4$ Hz, 2 CH).

2-(aci-Nitroäthyliden)- δ -valerolacton, Lithium-Salz (5b): Man kocht 10 min ohne Äthanol-Zusatz. Orangerotes Pulver, Ausb. 55%. — IR (KBr): 1725 (C=O), 1600 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.60$ ppm (mc, CH_2), 2.27 (m_c, CH_2), 3.61 (t, $J = 6.0$ Hz, OCH_2), 6.96 und 7.21 (2 d, $J = 10.4$ Hz, 2 CH).

3-(aci-Nitroäthyliden)-2(3H)-benzofuranon, Lithium-Salz (5c): Man kocht 10 min ohne Äthanol-Zusatz. Rotes Pulver, Ausb. 51%. — IR (KBr): 1715 (C=O), 1600 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 6.72$ ppm (d, $J = 10.4$ Hz, CH), 6.70–7.30 (m, C_6H_4), 7.68 (d, $J = 10.4$ Hz, CH).

4-aci-Nitro-2-pentensäure-äthylester, Lithium-Salz (5d): Gelbes glasartiges Produkt, in Äther löslich, Ausb. ca. 50%. — IR (KBr): 1695 (C=O), 1600 cm^{-1} (NO_2). — Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Verunreinigungen. Die Struktur folgt jedoch eindeutig aus der Umsetzung zu **9d**.

4-aci-Nitro-2-pentensäure-tert-butylester, Lithium-Salz (5e): Gelbes Pulver, Ausb. ca. 26%. — IR (KBr): 1695 (C=O), 1600 cm^{-1} (NO_2). — Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt Verunreinigungen. Die Struktur folgt jedoch eindeutig aus der Umsetzung zu **9e**.

2-Äthyl-4-aci-nitro-2-pentensäure-tert-butylester, Lithium-Salz (5f): Gelbes Salz, Ausb. ca. 40%. — IR (KBr): 1695 (C=O), 1600 cm⁻¹ (NO₂). — Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Verunreinigungen. Die Struktur erfolgt jedoch eindeutig aus der Umsetzung zu 9f.

4-aci-Nitro-2-phenyl-2-pentensäure-äthylester, Lithium-Salz (5g): Gelbes glasartiges Produkt, in Äther löslich, Ausb. ca. 55%. — IR (KBr): 1695 (C=O), 1600 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.20 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 1.33 (s, CH₃), 4.19 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 7.10–7.48 (m, C₆H₅), 8.01 (s, CH).

2-(4-Methoxyphenyl)-4-aci-nitro-2-pentensäure-methylester, Lithium-Salz (5h): Rotgelbes Pulver, Ausb. 40%. — IR (KBr): 1695 (C=O), 1600 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 2.62 ppm (s, CH₃), 3.76 und 3.78 (2 s, 2 CH₃O), 6.90 und 7.12 (2 d, J = 9.2 Hz, C₆H₄), 8.07 (s, CH).

2-(1-Naphthyl)-4-aci-nitro-2-pentensäure-methylester, Lithium-Salz (5i): Gelbes Pulver, Ausb. 48%. — IR (KBr): 1690 (C=O), 1600 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 2.50 ppm (s, CH₃), 3.37 (s, CH₃O), 7.00–8.00 (m, C₁₀H₇), 8.58 (s, CH).

2-(2-aci-Nitropropyliden)-γ-valerolacton, Lithium-Salz (5j): Gelbes Pulver, Ausb. 90%. — IR (KBr): 1720 (C=O), 1600 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.41 ppm (d, J = 6.5 Hz, CH₃), 2.18 (s, CH₃), 2.93 und 3.26 (2 dd, J = 3.0 und 6.5 Hz, CH₂), 4.78 (sextett, J = 6.5 Hz, CH), 7.77 (t, J = 3.0 Hz, CH).

2-(2-aci-Nitropropyliden)-δ-valerolacton, Lithium-Salz (5k): Orangefarbenes Pulver, Ausb. 70%. — IR (KBr): 1720 (C=O), 1585 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.70 ppm (m, CH₂), 2.21 (s, CH₃), 3.60 (dt, J = 2.0 und 6.0 Hz, CH₂), 4.37 (t, J = 6.0 Hz, CH₂O).

3-Dimethylamino-4-aci-nitro-2-phenylbuttersäure-äthylester, Natrium-Salz (6): 2.32 g (0.02 mol) 4a in 30 ml wasserfreiem Dimethylformamid werden mit 3.28 g (0.02 mol) Phenyl-essigsäure-äthylester versetzt. Unter Rühren und Eiskühlung gibt man 0.48 g (0.02 mol) Natriumhydrid hinzu und verschließt mit einem CaCl₂-Rohr. Nach 5–10 min erstarrt das Reaktionsgemisch. Mit eisgekühltem DMF wird es auf eine Nutsche gebracht, mehrmals erst mit DMF, dann mit wasserfreiem Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Farbloses Pulver, Ausb. 3.8 g (62%): — IR (KBr): 1733 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.12 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 2.35 (s, (CH₃)₂N), 4.22 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 3.80 bis 4.90 (m, 2 CH + HDO), 6.11 (d, J = 9.0 Hz, CH=), 7.43 (s, C₆H₅).

4-aci-Nitro-2-phenyl-2-butensäure-äthylester, Natrium-Salz (5l): 2.0 g Salz 6 läßt man 3 d im Vakuumexsikkator stehen. Die Lösung des gelben Produktes in 2 g Wasser wird mit soviel absol. Äther geschüttelt, daß das Wasser vollständig aufgenommen wird. Das dabei ausgefallte Salz wird mit Äther gewaschen. Gelbe Kristalle, Ausb. 1.24 g (73%). — IR (KBr): 1685 (C=O), 1590 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 1.20 ppm (t, J = 7 Hz, CH₃), 4.23 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 6.69 (d, J = 10.0 Hz, CH), 7.36 (mc, C₆H₅), 7.98 (d, J = 10.0 Hz, CH).

Umwandlung der Salze 5d–k in die Ketoester 9d–k: Die Umsetzung erfolgt auf Kieselgel nach einer allgemeinen Vorschrift von Severin und König¹⁾.

4-Oxo-2-pentensäure-äthylester (9d): Blaßgelbes Öl, Sdp. 50–60°C/0.01 Torr, Ausb. 35%. — IR (Film auf NaCl): 1715 (O=C=O), 1675 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.34 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 2.43 (s, CH₃), 4.28 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 6.53 und 6.98 (2 d, J = 16.0 Hz, 2 CH). — MS: m/e 142 (15%, M⁺), 127 (75%), 99 (35%), 97 (65%), 43 (100%).

C₇H₁₀O₃ (142.2) Ber. C 59.14 H 7.09

Gef. C 59.07 H 7.11 Mol.-Masse 142 (massenspektrometr.)

4-Oxo-2-pentensäure-tert-butylester (9e): Blaßgelbes Öl, Sdp. 55–70°C/0.01 Torr, Ausb. 26%. — IR (Film auf NaCl): 1710 (O=C–O), 1680 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.52 ppm (s, (CH₃)₃C), 2.33 (s, CH₃), 6.57 und 7.00 (2 d, J = 16.0 Hz, 2 CH).

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.78 H 8.36

2-Äthyl-4-oxo-2-pentensäure-tert-butylester (9f): Gelbes Öl, Sdp. 55–60°C/0.01 Torr, Ausb. 59%. — IR (Film auf NaCl): 1705 (O=C–O), 1685 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 1.54 (s, (CH₃)₃C), 2.31 (s, CH₃), 2.68 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 6.95 (s, CH). — MS: m/e 198 (1%, M⁺), 183 (2%), 142 (85%), 125 (90%), 124 (100%), 96 (63%).

C₁₁H₁₈O₃ (198.3) Ber. C 66.64 H 9.15
Gef. C 66.82 H 8.95 Mol.-Masse 198 (massenspektrometr.)

4-Oxo-2-phenyl-2-pentensäure-äthylester (9g): Blaßgelbes Öl, Sdp. 85–95°C/0.01 Torr, Ausb. 50%.

C₁₃H₁₄O₃ (218.3) Ber. C 71.54 H 6.74
Gef. C 71.55 H 6.46 Mol.-Masse 218 (massenspektrometr.)

2 trennbare Isomere etwa 1:1:

1) IR (Film auf NaCl): 1725 (O=C–O), 1690 (C=O), 1190 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 1.89 (s, CH₃), 4.29 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 7.14 (s, CH), 7.38 (mc, C₆H₅). — MS: m/e 218 (8%, M⁺), 189 (100%), 147 (36%), 43 (70%).

2) IR (Film auf NaCl): 1725 (O=C–O), 1690 (C=O), 1235 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.37 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 2.34 (s, CH₃), 4.42 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 6.64 (s, CH), 7.45 (mc, C₆H₅).

2-(4-Methoxyphenyl)-4-oxo-2-pentensäure-methylester (9h): 2 Isomere etwa 3:2, Ausb. 55%.

1) Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 44°C, aus Methanol. — IR (KBr): 1720 (O=C–O), 1680 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.33 ppm (s, CH₃), 3.86 und 3.97 (2 s, 2 OCH₃), 6.62 (s, CH), 6.93 und 7.50 (2 d, J = 9.0 Hz, C₆H₄). — MS: m/e 234 (61%, M⁺), 219 (67%), 204 (38%), 192 (82%), 43 (100%).

C₁₃H₁₄O₄ (234.3) Ber. C 66.66 H 6.02
Gef. C 66.37 H 6.21 Mol.-Masse 234 (massenspektrometr.)

2) Blaßgelbes Öl, Sdp. 95–105°C/0.01 Torr. — IR (Film auf NaCl): 1725 (O=C–O), 1680 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.94 ppm (s, CH₃), 3.84 und 3.86 (2 s, 2 OCH₃), 6.93 und 7.25 (2 d, J = 9.0 Hz, C₆H₄), 7.11 (s, CH).

2-(1-Naphthyl)-4-oxo-2-pentensäure-methylester (9i): Gelbes Öl, Sdp. 95–105°C/0.01 Torr, Ausb. 53%. — IR (Film auf NaCl): 1725 (O=C–O), 1675 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.67 ppm (s, CH₃), 3.71 (s, OCH₃), 7.23–8.00 (m, C₁₀H₇, CH). — MS: m/e 254 (100%, M⁺), 239 (59%), 211 (50%), 195 (30%), 179 (57%), 152 (70%), 43 (74%).

C₁₆H₁₄O₃ (254.3) Ber. C 75.58 H 5.55
Gef. C 75.95 H 5.29 Mol.-Masse 254 (massenspektrometr.)

2-(2-Oxopropyliden)-γ-valerolacton (9j): Blaßgelbes Öl, Sdp. 60–70°C/0.01 Torr, Ausb. 47%. — IR (Film auf NaCl): 1755 (O=C–O), 1690 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47 ppm (d, J = 6.0 Hz, CH₃), 2.40 (s, CH₃), 3.01 und 3.40 (2 m, CH₂), 4.81 (Sextett, J = 6.0 Hz, CH), 7.05 (t, J = 3.0 Hz, CH=).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54
Gef. C 62.28 H 6.40 Mol.-Masse 154 (massenspektrometr.)

2-(2-Oxopropyliden)- δ -valerolacton (**9k**): Blaßgelbes Öl, Sdp. 60–70°C/0.01 Torr, Ausb. 34%. — IR (Film auf NaCl): 1715 (C=O), 1680 cm⁻¹ (C—O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87 ppm (Quintett, J = 5.0 Hz, CH₂), 2.33 (s, CH₃), 3.05 (dt, J = 2.0 und 5.0 Hz, CH₂C...), 4.41 (t, J = 5.0 Hz, OCH₂), 7.35 (t, J = 2.0 Hz, CH=).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.30 H 6.48

Darstellung der *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindungen **10** aus den Salzen der *aci*-Nitroverbindungen **5a, b, d, g**: Eine Lösung von 1.0 g des *aci*-Nitro-Salzes in 100 ml Wasser wird mit 2.0 g Natriumhydrogencarbonat und 2.0 g Dimethylsulfat versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsprodukt wird mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt und auf Kieselgel-Dickschichtplatten mit dem Fließmittel Benzol/Essigester (5:1) getrennt. Die Produkte haben R_F -Werte >0.7. *cis-trans*-Isomere sind auf diese Weise in einigen Fällen trennbar. Die erhaltenen Verbindungen zersetzen sich in der Wärme unter Abspaltung von Formalddehyd zu den entsprechenden Oximen⁵⁾. Sie können daher nicht unzersetzt destilliert werden. Korrekte Elementaranalysen wurden aus diesem Grunde nur bei den kristallinen anfallenden Verbindungen erhalten.

2-(*O*-Methyl-*aci*-nitroäthyliden)- γ -butyrolacton (**10a**): Farblose Kristalle, Schmp. 122°C, aus CCl₄, Ausb. 45%. — IR (KBr): 1745 (C—O), 1570 cm⁻¹ (NO₂CH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): 2 Isomere wie 1:1. δ = 3.01 ppm (dt, J = 3.0 und 7.0 Hz, CH₂), 3.83 und 3.87 (2 s, OCH₃), 4.48 (t, J = 7.0 Hz, OCH₂), 6.62 und 6.87 (2 d, J = 11.0 Hz, CH), 7.45 (dt, J = 3.0 und 11.0 Hz, CH). — MS: m/e 171 (7%, M⁺), 154 (60%), 110 (63%), 96 (100%).

C₇H₉NO₄ (171.2) Ber. C 49.01 H 5.30 N 8.18

Gef. C 48.99 H 5.10 N 7.96

Mol.-Masse 171 (massenspektrometr.)

2-(*O*-Methyl-*aci*-nitroäthyliden)- δ -valerolacton (**10b**): Farblose Kristalle, Schmp. 134°C, aus CCl₄, Ausb. 53%. — IR (KBr): 1700 (C=O), 1565 cm⁻¹ (NO₂CH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 ppm (m, CH₂), 2.61 (dt, J = 3.0 und 6.0 Hz, CH₂), 3.80 (s, OCH₃), 6.92 (d, J = 11.0 Hz, CH), 7.72 (dt, J = 3.0 und 11.0 Hz, CH).

C₈H₁₁NO₄ (185.2) Ber. C 51.88 H 5.99 N 7.56 Gef. C 52.08 H 6.09 N 7.39

4-(*O*-Methyl-*aci*-nitro)-2-pentensäure-äthylester (**10d**): 2 Isomere von gleichem R_F -Wert (DC, Kieselgel, Benzol/Essigester 5:1), Ausb. 45%. Ein Isomeres kann kristallin abgetrennt werden.

1) Das Gemisch wird in wenig Äthanol bei 30°C gelöst. Mit Petroläther werden bei –10°C farblose Kristalle gefällt, Schmp. 53°C. — IR (KBr): 1705 (C=O), 1550 cm⁻¹ (NO₂CH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 2.10 (s, CH₃), 3.92 (s, OCH₃), 4.28 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 5.96 und 8.04 (2 d, J = 16.0 Hz, 2 CH). — MS: m/e 187 (25%, M⁺), 142 (20%), 126 (30%), 98 (100%), 53 (80%).

C₈H₁₃NO₄ (187.2) Ber. C 51.33 H 7.00 N 7.48

Gef. C 51.57 H 6.75 N 7.66

Mol.-Masse 187 (massenspektrometr.)

2) Das NMR-Spektrum des 2. Isomeren ist aus dem Spektrum des Gemisches zu entnehmen (nach Abzug der Signale des reinerhaltenen Isomeren 1): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 ppm (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 2.16 (s, CH₃), 3.87 (s, OCH₃), 4.28 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 6.22 und 7.76 (2 d, J = 16.0 Hz, 2 CH).

4-(*O*-Methyl-*aci*-nitro)-2-phenyl-2-pentensäure-äthylester (**10g**): Farblose Kristalle, Schmp. 56°C, aus gesätt. Äthanol-Lösung im Eisbad, Ausb. 40%. — IR (KBr): 1700 (C=O), 1550

⁵⁾ Th. Severin und H. Kullmer, Chem. Ber. **104**, 441 (1971).

cm⁻¹ (NO₂CH₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): 2 Isomere wie 3:1. 1) δ = 1.39 ppm (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.60 (s, CH₃), 3.91 (s, CH₃O), 4.35 (q, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 7.38 (mc, C₆H₅), 7.87 (s, CH). — 2) δ = 1.39 ppm (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.54 (s, CH₃), 3.98 (s, CH₃O), 4.35 (q, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 7.38 (mc, C₆H₅), 8.03 (s, CH). — MS: *m/e* 263 (7%, M⁺), 233 (5%), 232 (20%), 202 (100%), 173 (100%).

C₁₄H₁₇NO₄ (263.3) Ber. C 63.86 H 6.51 N 5.33

Gef. C 63.70 H 6.29 N 5.44

Mol.-Masse 263 (massenspektrometr.)

Darstellung der O-Äthyl-aci-nitro-Verbindung aus dem Salz der aci-Nitroverbindung 5c: 5 mmol Salz **5c** werden in CH₂Cl₂ suspendiert und mit 5 mmol Triäthylloxonium-tetrafluoroborat 1/2 h geschüttelt. Man filtriert, wäscht die gelbe Lösung einmal mit Wasser, trocknet über CaCl₂ und dampft i. Vak. bei Raumtemp. ein. Das gelbe Öl wird mit CH₂Cl₂ über eine Al₂O₃-Säule (zur Trockensäulenchromatographie, Länge 6 cm, Breite 2.5 cm) filtriert.

3-(O-Äthyl-aci-nitroäthyliden)-2(3H)-benzofuranon (10c): Gelbe Kristalle, Schmp. 100°C, aus CCl₄, Ausb. 48%. — IR (KBr): 1765 (C=O), 1545 cm⁻¹ (NO₂C₂H₅). — ¹H-NMR (CDCl₃): 2 Isomere wie 1:1. δ = 1.30 und 1.36 ppm (2 t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 4.36 und 4.42 (2 q, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 7.00–7.60 (m, C₆H₄ und CH), 7.95 und 8.32 (2 d, *J* = 11.0 Hz, CH).

C₁₂H₁₁NO₄ (233.2) Ber. C 61.81 H 4.76 N 6.01 Gef. C 61.56 H 4.66 N 5.93

4-aci-Nitro-2-pententhiosäure-S-äthylester, Lithium-Salz (12): Die Darstellung erfolgt wie bei den aci-Nitrosalzen **5**. Man kocht jedoch ohne Alkoholzusatz 30 min unter Rückfluß. Orangefarbenes Pulver, Ausb. ca. 45%. — IR (KBr): 1640 (C=O), 1580 cm⁻¹ (NO₂). — Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt Verunreinigungen. Die Struktur folgt jedoch eindeutig aus der Umsetzung zu **13**.

4-Oxo-2-pententhiosäure-S-äthylester (13): Darstellung wie bei **9**. Blaßgelbes Öl, Sdp. 45–55°C/0.01 Torr, Ausb. 30%. — IR (Film auf NaCl): 1650 cm⁻¹ (O=C–S, C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 ppm (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 2.40 (s, CH₃), 3.06 (q, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 6.87 (s, 2 CH). — MS: *m/e* 158 (5%, M⁺), 115 (90%), 97 (100%), 69 (42%), 43 (87%).

C₇H₁₀O₂S (158.2) Ber. C 53.16 H 6.37

Gef. C 53.41 H 6.39 Mol.-Masse 158 (massenspektrometr.)

4-aci-Nitro-2-pentensäure-methylester, Lithium-Salz (14): Darstellung wie bei **12**. Man kocht jedoch nach Zusatz von 5 ml Methanol 1 h. Orangefarbenes Pulver, Ausb. 40%. — IR (KBr): 1700 (C=O), 1600 cm⁻¹ (NO₂). — ¹H-NMR (D₂O): δ = 2.03 ppm (s, CH₃), 3.77 (s, CH₃O), 5.90 und 7.96 (2 d, *J* = 16.0 Hz, 2 CH).

4-Oxo-2-pentensäure-methylester (15): Darstellung wie bei **9**. Farblose Kristalle, Schmp. 58°C, aus Äthanol, Ausb. 37%. — IR (KBr): 1725 (O=C–O), 1680 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.41 ppm (s, CH₃), 3.82 (s, OCH₃), 6.61 und 7.05 (2 d, *J* = 16.0 Hz, 2 CH). — MS: *m/e* 128 (26%, M⁺), 113 (100%), 97 (36%), 85 (25%), 43 (92%).

C₆H₈O₃ (128.1) Ber. C 56.25 H 6.29

Gef. C 56.35 H 6.42 Mol.-Masse 128 (massenspektrometr.)

[487/73]