

Umsetzungen mit Nitroenaminen, XV¹⁾

Oxidation von *aci*-Nitroverbindungen durch Silber-Ionen zu olefinischen Dimeren

Theodor Severin*, Irmgard Bräutigam und Karl-Heinz Bräutigam

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

Eingegangen am 6. August 1976

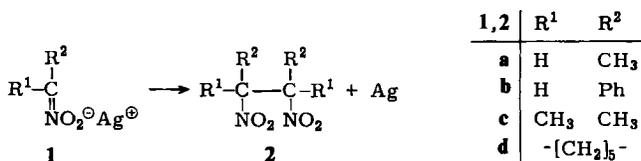
Das Silbersalz des 3-*aci*-Nitro-1-propen-1,1-dicarbonsäure-dimylesters (**9a**) zersetzt sich in siedendem Acetonitril unter Bildung von 1,3,5-Hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (**10a**). Analog reagieren *aci*-Nitroethyliden-Derivate verschiedener Ketone (**9** → **10**).

Reactions with Nitroenamines, XV¹⁾

Oxidation of *aci*-Nitro Compounds to Olefinic Dimers by Silver Ions

Tetramethyl 1,3,5-hexatriene-1,1,6,6-tetracarboxylate (**10a**) is obtained from the silver salt of dimethyl 3-*aci*-nitro-1-propene-1,1-dicarboxylate (**9a**) by thermal degradation in boiling acetonitrile. *aci*-Nitroethylidene derivatives of several ketones react in an analogous manner (**9** → **10**).

Angeli und Mitarb.²⁾ beobachteten als erste, daß sich Silbersalze einfacher *aci*-Nitroalkane durch Abspaltung von metallischem Silber in 1,2-Dinitroverbindungen umwandeln. Auf diese Weise wurden aus Nitroethan und Nitrophenylmethan die Dinitroverbindungen **2a** und **b** erhalten. Neben 1,2-Dinitro-1,2-diphenylethan (**2b**) bildete sich in sehr geringer Menge Stilben.



Breiter angelegte Untersuchungen über Reaktionen von Nitroalkanen mit verschiedenen Oxidationsmitteln von Shechter und Mitarb.³⁾ zeigten, daß auch sekundäre *aci*-Nitroverbindungen, wie 2-*aci*-Nitropropan und *aci*-Nitrocyclohexan (als Natrium-Salze), durch Silbernitrat zu den entsprechenden Dinitroverbindungen **2c** und **d** oxidiert werden. Die Ausbeuten blieben bei allen Versuchen jedoch sehr gering. Aus diesem Grunde wohl ist die Reaktion kaum beachtet worden.

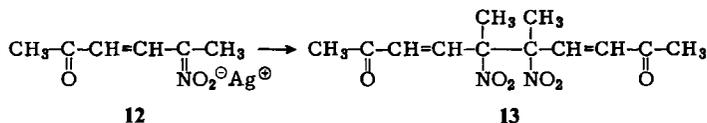
Wir haben einige *aci*-Nitropropen-Derivate der allgemeinen Konstitution **5** mit stabilisierenden, d. h. elektronenziehenden Substituenten (X und Y) als Silbersalze durch

¹⁾ XIV. Mitteil.: Th. Severin, J. Bräutigam und K.-H. Bräutigam, Chem. Ber. 109, 2897 (1976).

²⁾ A. Angeli und L. Alessandri, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis., Mat. Nat., Rend. 191, 784 (1910) [C. 1910/II¹, 731].

³⁾ A. H. Pagano und H. Shechter, J. Org. Chem. 35, 295 (1970).

Die aus verschiedenen Ketonen erhaltenen *aci*-Nitroethyliden-Derivate **5c**–**f** ergeben bei der Oxidation durch Silber-Ionen ebenfalls nitrogruppenfreie Dimerisierungsprodukte **10c**–**f**. Die Darstellung von **5d** und **e** aus Aceton bzw. 3-Pentanon und **4** wurde schon früher beschrieben⁶⁾. Ebenso erhält man aus Acetessigester bzw. Brenztraubenaldehyddimethylacetal und **4** die *aci*-Nitroethyliden-Derivate **5c** und **f** mit hoher Ausbeute. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Verbindungen **10c**–**f** im Bereich der gesättigten Aliphaten auffallend einfach. **10e** zeigt für die beiden Ethylgruppen nur ein gemeinsames Triplett und Quadruplett und für die übrigen Methylgruppen ebenfalls nur ein Singulett. Ähnlich findet man bei **10f** nur ein Singulett für die Methoxygruppen und bei **10c** und **d** jeweils nur ein Singulett für die Methylgruppen. Aus **10d** wurde durch katalytische Hydrierung das gesättigte Keton **11d** dargestellt. Bei der chromatographischen Reinigung von **10c** konnte ein stickstoffhaltiges Nebenprodukt isoliert werden. Eindeutige Aussagen über die Konstitution dieser Verbindung sind jedoch noch nicht möglich.



Als Beispiel für eine sekundäre *aci*-Nitroverbindung haben wir das aus Aceton und 1-Dimethylamino-2-nitro-1-propen darstellbare Derivat **12**⁷⁾ einer Silberoxidation unterworfen. Als Hauptprodukt ist in diesem Fall die α -Dinitroverbindung **13** isolierbar. Daneben konnten nitrogruppenfreie Dimerisierungsprodukte nicht nachgewiesen werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **13** ist sehr einfach und damit beweisend für die angenommene Konstitution: Man findet nur zwei Singulets für die vier Methylgruppen und auch nur zwei Dubletts im olefinischen Bereich.

Für die Bildung der nitrogruppenfreien Oxidationsprodukte **10** können wir auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials noch keinen gesicherten Reaktionsweg angeben.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian-T 60-Gerät (innerer Standard Tetramethylsilan $\delta = 0.00$ ppm). – Massenspektren: Varian CH 7-Gerät bei 70 eV und 160°C Ionenquellentemp. – Al₂O₃, Woelm, Akt.-St. III (zur Trockensäulenchromatographie).

2-aci-Nitroethyliden-3-oxobuttersäure-ethylester, Kalium-Salz (5c): Zu einer etwa 60°C heißen Lösung von 10 mmol 1-Dimethylamino-2-nitroethylen (**4**) und 10 mmol Acetessigsäure-ethylester (**3c**) fügt man eine ebenfalls heiße Lösung von 0.4 g Kalium in 8 ml Ethanol hinzu und hält 1–2 min auf Siedetemp. Das Reaktionsgemisch wird auf 0°C abgekühlt und i. Vak. soweit eingengt, bis das gebildete Salz als kristalliner Niederschlag ausfällt. Gelbe Kristalle, Ausb. 48%. Durch Aufarbeitung der Mutterlauge kann die Ausb. erhöht werden; man erhält jedoch ein unreineres Produkt.

⁶⁾ Th. Severin, P. Adhikary, E. Dehmel und J. Eberhardt, Chem. Ber. **104**, 2856 (1971).

⁷⁾ Th. Severin und H. Kullmer, Chem. Ber. **104**, 440 (1971).

IR (KBr): 1690 (C=O), 1550 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1.38$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 2.43 (s, CH_3), 4.32 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 7.46 (d, $J = 11.0$ Hz, CH), 8.28 ppm (d, $J = 11.0$ Hz, CH).

1,1-Dimethoxy-5-aci-nitro-3-penten-2-on, Natrium-Salz (5f): Zur Lösung von 10 mmol **4** und 10 mmol Brenztraubenaldehyd-dimethylacetal (**3f**) in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gibt man unter Rühren 10 mmol Natriumhydrid in kleinen Anteilen zu. Nach 30 min wird das ausgefallene Salz abfiltriert. Hellgelbe Kristalle, Ausb. 68%.

IR (KBr): 1645 (C=O), 1570 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 3.46$ (s, 2 CH_3), 5.10 (s, CH), 6.50 (d, $J = 16.0$ Hz, CH), 7.05 (d, $J = 10.0$ Hz, CH), 7.98 ppm (dd, $J = 16.0$ und 10.0 Hz, CH).

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung von 10a–f

A. Lösungen von 10 mmol des betreffenden *aci*-Nitrosalzes **5** in 30 ml Wasser werden langsam mit einer Lösung von 15 mmol Silbernitrat in 10 ml Wasser versetzt. Man filtriert vom ausgefallenen Silbersalz ab und wäscht nacheinander mit Wasser, Methanol und Ether. 10 mmol des Silbersalzes **9** werden in 50 ml Acetonitril suspendiert und bei diffusum Tageslicht unter Rückfluß erhitzt. Danach filtriert man vom ausgefallenen Silber ab und dampft i. Vak. ein. Zur Reinigung wird an einer Aluminiumoxidsäule Akt. III mit CH_2Cl_2 chromatographiert und dabei die erste hellgelb laufende Zone aufgefangen. Man dampft i. Vak. ein und läßt im Kühlschrank auskristallisieren.

B. Zu einer Suspension von 10 mmol des *aci*-Nitrosalzes **5** in 50 ml Acetonitril gibt man eine Lösung von 15 mmol Silbernitrat in 10 ml Wasser. Das Reaktionsgemisch wird bei diffusum Tageslicht unter Rückfluß erhitzt. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei A.

1,3,5-Hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetramethylester (10a): Nach A. aus **5a**⁸⁾, Reaktionszeit 3½ h. Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Schmp. 153°C, Ausb. 74%.

IR (KBr): 1735 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.82$ (s, 2 CH_3), 3.90 (s, 2 CH_3), 7.0–7.6 ppm (m, 4CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (312.2) Ber. C 53.85 H 5.16 Gef. C 53.53 H 5.05

1,3,5-Hexatrien-1,1,6,6-tetracarbonsäure-tetraethylester (10b): Nach B. aus **5b**⁹⁾, Reaktionszeit 2 h. Aus Isopropylalkohol farblose Kristalle, Schmp. 75°C, Ausb. 65%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (t, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 1.40 (t, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 4.30 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_2), 4.40 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_2), 6.9–7.5 ppm (m, 4CH).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (368.4) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.57 H 6.28

2,9-Dioxo-3,5,7-decatrien-3,8-dicarbonsäure-diethylester (10c): Nach A. aus **5c**, Reaktionszeit 2 h. Aus Isopropylalkohol hellgelbe Kristalle, Schmp. 132°C, Ausb. 56%.

IR (KBr): 1730 (C=O), 1675 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (t, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_3), 2.43 (s, 2 CH_3), 4.40 (q, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_2), 7.2–7.3 ppm (m, 4CH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (308.3) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.45 H 6.20

3,5,7-Decatrien-2,9-dion (10d): Nach B. aus **5d**⁹⁾, Reaktionszeit 5 h. Aus Tetrachlorkohlenstoff hellgelbe Kristalle, Schmp. 102°C, Ausb. 35%.

IR (KBr): 1680 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.34$ (s, 2 CH_3), 6.30 (d, $J = 16.0$ Hz, 2CH), 6.6–7.4 ppm (m, 4CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.04 H 7.09

4,9-Dimethyl-4,6,8-dodecatrien-3,10-dion (10e): Nach B. aus **5e**⁹⁾, Reaktionszeit 2½ h. Aus Ethanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 152°C, Ausb. 46%, den Spektren nach identisch mit einem auf anderem Wege dargestellten Produkt⁹⁾.

⁸⁾ Th. Severin, B. Brück und P. Adhikary, Chem. Ber. **99**, 3097 (1966).

⁹⁾ Th. Severin, P. Adhikary und J. Bräutigam, Chem. Ber. **109**, 1179 (1976).

1,1,10,10-Tetramethoxy-3,5,7-decatrien-2,9-dion (10f): Nach B. aus **5f**, Reaktionszeit 4 h. Aus Tetrachlorkohlenstoff hellgelbe Kristalle, Schmp. 83°C, Ausb. 42%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.50$ (s, 4 CH_3), 4.67 (s, 2 CH), 6.5–7.7 ppm (m, 6 CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$ (284.2) Ber. C 59.14 H 7.09 Gef. C 59.44 H 7.12

5,6-Dimethyl-5,6-dinitro-3,7-decadien-2,9-dion (13): Nach B. aus 5-*aci*-Nitro-3-hexen-2-on, Kalium-Salz⁷⁾, Reaktionszeit 5 h. Aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Kristalle, Schmp. 103°C, Ausb. 55%.

IR (KBr): 1685 ($\text{C}=\text{O}$), 1550 cm^{-1} (NO_2). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.90$ (s, 2 CH_3), 2.34 (s, 2 CH_3), 6.20 (d, $J = 16.0$ Hz, 2 CH), 7.10 ppm (d, $J = 16.0$ Hz, 2 CH). – MS: $m/e = 237$ (16%, $\text{M}^+ - 47$), 194 (88%), 188 (41%), 175 (60%), 149 (49%), 133 (44%), 43 (100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (284.3) Ber. C 50.70 H 5.67 N 9.85 Gef. C 50.62 H 5.44 N 9.90

1,1,6,6-Hexantetracarbonsäure-tetramethylester (11a): 5 mmol **10a** werden in 30 ml Dioxan gelöst und 18 h mit Palladium auf Kohle katalytisch hydriert. Man filtriert vom Katalysator ab und dampft i. Vak. ein. Aus Ethanol farblose Kristalle, Schmp. 50°C, Ausb. 80%.

IR (KBr): 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.2-1.6$ (m, 2 CH_2), 1.7–2.2 (m, 2 CH_2), 3.39 (t, $J = 8.0$ Hz, 2 CH), 3.76 ppm (s, 4 CH_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (318.3) Ber. C 52.83 H 6.97 Gef. C 52.64 H 6.67

2,9-Decandion (11d): Die Darstellung erfolgt wie bei **11a** aus 5 mmol **10d**. Abweichend von dieser Vorschrift wird als Lösungsmittel Methanol verwendet. Aus Ether (unter Methanol/ CO_2 -Kühlung) farblose Kristalle, Schmp. 48°C, Ausb. 75%.

IR (KBr): 1715 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1-1.8$, (m, 4 CH_2), 2.16 (s, 2 CH_3), 2.46 ppm (t, $J = 7.0$ Hz, 2 CH_2).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (170.2) Ber. C 70.55 H 10.66 Gef. C 70.54 H 10.36

[357/76]