

**Zirkonium-katalysierte Oxidation von primären aromatischen Aminen zu Nitroverbindungen mit *tert*-Butylhydroperoxid**

Karsten Krohn, Jochen Küpke und Hagen Rieger

Paderborn, Universität–GH, FB 13 – Fachbereich Chemie und Chemietechnik

Eingegangen am 10. Dezember 1996 bzw. 6. Februar 1997

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. E. Winterfeldt zum 65. Geburtstag gewidmet

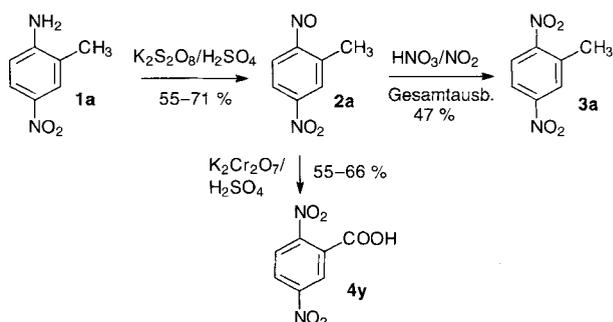
**Zirconium-catalysed Oxidation of Primary Aromatic Amines to Nitro Compounds Using *tert*-Butylhydroperoxide**

**Abstract.** A broad range of primary aromatic amines (**1a–x**) with electron donating and accepting substituents are oxidized in good to excellent yields to the nitro compounds **3a–x** using *tert*-butylhydroperoxide as the oxidant and  $Zr(OtBu)_4$  as the catalyst. The corresponding nitroso compounds **2m**,

**2n**, **2s** and **2u** can be isolated in the conversion of electron-rich anilines **1m**, **1n**, **1s** and **1u**. The aminopyridines **5a–d** are also converted to the corresponding nitropyridines **6a–d**, but in lower yields (41–47%).

Der Zugang zu zahlreichen substituierten Nitroaromaten durch elektrophile Substitution ist besonders bei Anwesenheit stark elektronenziehender Substituenten erschwert. Ebenso gelingt die Einführung weiterer Substituenten in Nitroaromaten aufgrund der starken Elektronenakzeptor-Eigenschaften der Nitrogruppe nur mit starken Elektrophilen und unter drastischen Reaktionsbedingungen. Unter den stark sauren und oxidativen Bedingungen der Nitrierung mit Nitriersäure sind zahlreiche funktionelle Gruppen nicht stabil. Außerdem sind die Ausbeuten an *ortho*- oder *para*-Produkten wegen des *meta*-dirigierenden Effektes der Nitrogruppe erfahrungsgemäß gering. Die Oxidation des entsprechenden Anilins zur gewünschten Nitroverbindung stellt deshalb in vielen Fällen eine nützliche Alternative zur elektrophilen Substitution dar. So liefert z. B. die Oxidation von 2-Amino-5-nitrotoluol (**1a**) mit Peroxomonoschwefelsäure die Nitrosoverbindung **2a** und die Umsetzung von **2a** mit rauchender Salpetersäure das sonst schwer zugängliche 2,5-Dinitrotoluol (**3a**) [1]. Beim Einsatz von Chromschwefelsäure erfolgt Weiteroxidation von **2a** zur 2,5-Dinitrobenzoesäure (**4y**) [2] (Schema 1).

Aromatische Nitroverbindungen sind aufgrund ihrer vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten wertvolle Interme-

**Schema 1** Oxidation von 2-Amino-5-nitrotoluol (**1a**)

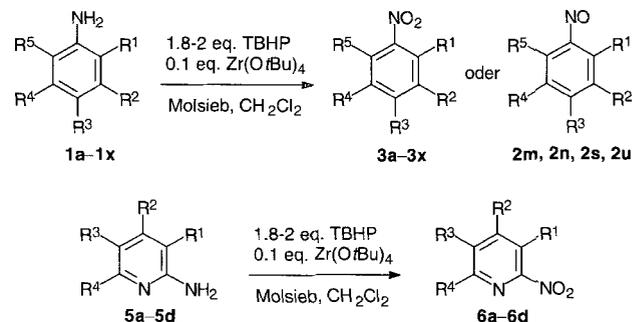
diat in der organischen Synthesechemie. Die große Zahl selektiver Reduktionsmethoden macht die Nitroaromaten zu wichtigen Ausgangssubstanzen zur Gewinnung von Hydroxylaminen, Nitroso-, Azo- und Azoxyverbindungen. In der Heterocyclenchemie werden sie über reduktive Kupplungsreaktionen erfolgreich zur Synthese von Indolen, Carbazolen, 2*H*-Indazolen und 2*H*-Benzotriazolen eingesetzt. Die reduktive Carbonylierung von Nitroaromaten unter Verwendung von Palladium-Eisen–Vanadium-Katalysatoren führt zu den Isocyanaten, technisch sehr wichtigen Zwischenprodukten zur Darstellung von Polyurethanen [3].

Die am häufigsten für die Oxidation von Anilinen zu Nitroverbindungen eingesetzten Reagentien sind anorganische Peroxosäuren wie Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) [4] oder Peroxodischwefelsäure [5–7] sowie Peroxocarbonsäuren (z. B. Peroxoessigsäure [8, 9], Peroxotrifluoressigsäure [10], Peroxomaleinsäure [11] oder *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) [12, 13]). Neben diesen klassischen Oxygenierungsreagentien wurden in neuerer Zeit mit unterschiedlichem Erfolg Natriumperborat [14], Natriumpercarbonat [15], HOF·MeCN [16], Kaliumhyperoxid KO<sub>2</sub> [17], Ozon [18] und Dimethyldioxiran [19–21] verwendet. Dagegen sind nur wenige *katalytische* Methoden zur Oxidation von Anilinen mit Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren und Alkylhydroperoxiden oder Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bekannt [22–25].

Wir beschreiben eine hocheffiziente Methode zur Oxidation von Anilinen zu Nitroaromaten unter Verwendung von Zr(O*t*Bu)<sub>4</sub> und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP). Ähnliche Systeme konnten bereits erfolgreich zur Synthese von *ortho*-Chinonen [26] und  $\alpha$ -Ketolen [27] sowie zur Dehydrogenierung von Benzylalkoholen [28] und nicht aktivierten Alkoholen [29] eingesetzt werden. In Vorversuchen bei der Umsetzung von primären aromatischen Aminen mit Ti(O*i*Pr)<sub>4</sub> als Katalysator erhielten wir keine  $\alpha$ -oxygenierten Produkte, sondern die entsprechenden Nitro- bzw. Nitrosoverbindungen in mäßigen Ausbeuten (39–61%). Bei Verwendung katalytischer Mengen des hochaktiven Zr(O*t*Bu)<sub>4</sub> [29] und Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte diese Methode jetzt wesentlich verbessert werden.

Als optimale Mengenverhältnisse für die Oxidation der aromatischen Amine **1a–x** zu den Nitroverbindungen **3a–x** hat sich die Zugabe von 1.8–2 Äquivalenten TBHP (5.5–6.0 mmol) bei Anwesenheit von 0.1 Äquivalenten Zr(O*t*Bu)<sub>4</sub> herausgestellt. Die hohe katalytische Aktivität des Zirkonium-*tert*-butanolat, die sich schon bei anderen Oxidationsreaktionen gezeigt hatte (s.o.), sind in der monomeren Struktur des Komplexes und der hohen Ligandenaustausch-Geschwindigkeit begründet [30]. Die Reaktionsführung und die TBHP-Konzentration spielen bei der Oxidation ebenfalls eine wichtige Rolle. Es hat sich bewährt, das Amin zusammen mit dem Zirkoniumalkanolat wenigstens 30 min zu rühren und die TBHP-Lösung erst nach Ablauf dieser Inkubationszeit innerhalb von ca. 5 min zuzutropfen. Bei Verwendung geringerer Überschüsse an TBHP (3.7 mmol) verlängern sich die Reaktionszeiten um den Faktor 2–3, und die Ausbeute an Nitroverbindung sinkt um etwa 10–20%. Es kommt durch Kupplung intermediär gebildeter Hydroxylamine mit Nitrosoverbindungen in stärkerem Maße zur Bildung von intensiv gefärbten Azoxyverbindung, die aber chromatographisch von der Nitroverbindung abgetrennt werden können. Die Senkung der Inkubationszeit hat ebenfalls Ausbeute-

einbußen zur Folge. Wird das Amin zusammen mit dem TBHP vorgelegt und das Zirkoniumalkanolat zugegeben, so fallen die Ausbeuten wiederum um etwa 10% geringer aus.



**Schema 2** Zr(O*t*Bu)<sub>4</sub>-katalysierte TBHP-Oxidation der Aniline **1a–x** zu Nitro- und Nitrosoverbindungen (**3a–x** bzw. **2m**, **2n**, **2s** und **2u**) und der 2-Aminopyridine **5a–d** zu den 2-Nitropyridinen **6a–d** (für R<sup>1</sup>–R<sup>5</sup> s. Tabellen 1 und 2).

In Tabelle 1 sind die unter optimierten Bedingungen erzielten Ausbeuten an den Nitroverbindungen **3a–x** bei der Oxidation der Aniline **1a–x** aufgeführt. Die Auswahl der Amine erfolgte unter elektronischen und sterischen Gesichtspunkten. Die isolierten Ausbeuten liegen bei Abwesenheit starker Elektronendonatoren bei 81–94%. Das trifft auch auf vergleichsweise gehinderte Substrate wie den Diphenylether **1o** zu, der unter den normalen milden Bedingungen in 73% Ausbeute zur Nitroverbindung **4o** oxidiert wird. Lediglich bei stark sterisch gehinderten Verbindungen wie z. B. dem 2,4,6-Trichloranilin (**1p**) sind etwas drastischere Reaktionsbedingungen (Reaktionszeit 48 h, Rückfluß in Dichlormethan) erforderlich; die erzielte Endausbeute an der Nitroverbindung **3p** ist aber akzeptabel (90%). Auch Diaminoverbindungen wie 1,4-Diaminobenzol (**1w**) und 4,4'-Diaminobiphenyl (**1x**) werden mit guten Ausbeuten von 72% bzw. 90% zu den Dinitroverbindungen **3w** und **x** oxidiert.

Bei der Umsetzung der alkoxy-substituierten Substrate **1k–n**, **1s** und **1u** zu **3k–n**, **3s** und **3u** liegen die Ausbeuten mit 69–87% etwas niedriger als bei den akzeptorsubstituierten Anilinen, und die Reaktionszeiten sind geringfügig länger. Die etwas geringeren Ausbeuten können auf die Akkumulierung von intermediären Nitrosoverbindungen durch die verlangsamte Oxygenierung im letzten Reaktionsschritt und die dadurch möglichen Kondensationsreaktionen mit Hydroxylaminen zurückzuführen sein. Bei der Oxidation unsubstituierter und akzeptorsubstituierter Substrate waren gaschromatographisch keine Zwischenstufen nachzuweisen. Dagegen konnten bei der Umsetzung von donatorsubstituierten Anilinen die entsprechenden Nitrosoverbindungen als Zwischenprodukte chromatographisch (DC

**Tab. 1** Oxidation der aromatischer Amine **1a–x** zu den Nitroaromaten **3a–x** und von **1m**, **1n**, **1s** und **1u** zu den Nitrosoaromaten **2m**, **2n**, **2s** und **2u** mit TBHP/Zr(O*t*Bu)<sub>4</sub>

Amin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Zeit (h)	Produkt	Ausb. (%)	F.; Lit. (°C)
<b>1a</b>	CH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	2.5	<b>3a</b>	87	50–51; 51.2 [35]
<b>1b</b>	H	H	H	H	H	1	<b>3b</b>	98 <sup>a)</sup>	–
<b>1c</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	1	<b>3c</b>	99 <sup>a)</sup>	–
<b>1d</b>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H	H	1	<b>3d</b>	99 <sup>a)</sup>	–
<b>1e</b>	NO <sub>2</sub>	H	H	H	H	18	<b>3e</b>	59 <sup>b)</sup>	114–115; 116–116.5 [31]
<b>1f</b>	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	1	<b>3f</b>	92	86–87; 89–89.5 [31]
<b>1g</b>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	2.5	<b>3g</b>	88	165–167; 171.5–172 [31]
<b>1h</b>	H	H	CN	H	H	2	<b>3h</b>	93	144–146; 147.5–148.5 [32]
<b>1i</b>	OCH <sub>3</sub>	H	H	NO <sub>2</sub>	H	3.5	<b>3i</b>	92	84–85; 86 [33]
<b>1j</b>	H	H	Cl	H	H	1	<b>3j</b>	94	79–81; 82 [34]
<b>1k</b>	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	2	<b>3k</b>	85	–
<b>1l</b>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	H	2.5	<b>3l</b>	81	34–35; 39 [36]
<b>1m</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	2	<b>3m</b>	87	50.5–51.5; 52 [37]
<b>1n</b>	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	8	<b>3n</b>	67	72.5–73.5; 75 [38]
<b>1o</b>	OC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	5	<b>3o</b>	73	82–83; 86–87 [39]
<b>1p</b>	Cl	H	Cl	H	Cl	48	<b>3p</b>	90 <sup>c)</sup>	64–65; 69 [40]
<b>1q</b>	H	H	N <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	1	<b>3q</b>	86	118–119; 128 [41]
<b>1r</b>	H	H	CO <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	2.5	<b>3r</b>	91	24; 25 [42]
<b>1s</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	3	<b>3s</b>	69	97–98; 99 [43]
<b>1t</b>	H	H	Br	H	H	1.5	<b>3t</b>	89	123–124.5; 125 [44]
<b>1u</b>	H	–OCH <sub>2</sub> O–	H	H	H	4	<b>3u</b>	75	145–146; 144 [45]
<b>1v</b>	H	H	COCH <sub>3</sub>	H	H	1.5	<b>3v</b>	83	76–77; 80–81 [46]
<b>1w</b>	H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	4.5	<b>3w</b>	72	166–167; 171.5–172 [31]
<b>1x</b>	H	H	4-NH <sub>2</sub> -Ph	H	H	5	<b>3x</b>	90	222–225; 233 [47]
<b>1m</b>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	0.25	<b>2m</b>	44	20–21; 22.5 [48]
<b>1n</b>	OCH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	H	H	1.5	<b>2n</b>	41	93–94; 98–99 [49]
<b>1s</b>	H	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	0.33	<b>2s</b>	33	77–77.5
<b>1u</b>	H	–OCH <sub>2</sub> O–	H	H	H	0.33	<b>2u</b>	43	89–89.5

<sup>a)</sup> Umsatzbestimmung mittels GC; <sup>b)</sup> kein vollständiger Umsatz; <sup>c)</sup> unter Rückfluß in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Zugabe von weiteren 5.5 mmol TBHP nach 18 h.

**Tab. 2** Oxidation der 2-Aminomethylpyridine **5a–d** zu den 2-Nitromethylpyridinen **6a–d** mit TBHP/Zr(O*t*Bu)<sub>4</sub>

Amin	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Zeit (h)	Produkt	Ausb. (%)	F.; Lit. (°C)
<b>5a</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	24	<b>6a</b>	47	42–43; 43–44 [4]
<b>5b</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	24	<b>6b</b>	47	60.5–61; 61–62 [4]
<b>5c</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	20	<b>6c</b>	43	92–93; 94–95 [4]
<b>5d</b>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	24	<b>6d</b>	41	111–112; 113–114 [4]

und GC) detektiert werden. Diese Beobachtung ist von Bedeutung für den über Zwischenstufen (Hydroxylamine, Nitrosoverbindungen) verlaufenden Mechanismus (s. u.). Beispielhaft für die Methoxyaniline **1m**, **1n**, **1s** und **1u** ließen sich die Nitrosoverbindungen **2m**, **2n**, **2s** und **2u** bei entsprechend kurzen Reaktionszeiten (16–90 min) präparativ in Ausbeuten von 33–44% isolieren (Tab. 1).

2-Nitroanilin (**1e**) und die untersuchten 2-Aminomethylpyridine **5a–d** (Tab. 2) zeigen mit 59% bzw. 41–47% die schlechtesten Ausbeuten an den Nitroverbindungen **3e** bzw. **6a–d**. Diese Beobachtung ist möglicherweise auf eine Komplexierung des Zirkoniums

durch die benachbarten Stickstoffatome zurückzuführen.

Wie bei allen bisher untersuchten Oxygenierungsprozessen mit Zirkoniumalkanolaten und TBHP [26–29] wird auch hier ein ionischer Mechanismus zu Grunde gelegt. Radikalische Mechanismen führen teilweise zur Bildung von chinoiden Systemen, was die Ausbeute an Nitroverbindungen herabsetzt [25]. Der Ablauf der Zirkoniumalkanolat-katalysierten Reaktion kann plausibel über eine stufenweise Oxidation der Aminofunktion über Hydroxylamine und Nitrosoverbindungen erklärt werden. Als Hinweis auf die intermediäre Bildung von Hydroxylaminen kann das Auftreten von Azoxyverbin-

dungen angesehen werden, die durch Kondensation von Hydroxylaminen und den teilweise auch in Substanz isolierten Nitrosoverbindungen entstehen (s. Tab. 1, vergleiche auch [8]).

Der zeitliche Verlauf der Bildung der Nitroverbindungen **3b**, **3g** und **3m** aus den Anilinen **1b**, **1g** und **1m** ist in Abb. 1 gezeigt. Es fällt auf, daß alle Kurven einen mehr oder weniger stark ausgeprägten sigmoiden Verlauf im Anfangsbereich der Umsetzung zeigen. Die Induktionszeit ist beim donatorsubstituierten 4-Methoxyanilin (**1m**) am stärksten ausgeprägt, während das unsubstituierte Anilin (**1b**) im Vergleich zum akzeptorsubstituierten 4-Nitroanilin (**1g**) erwartungsgemäß eine Mittelstellung einnimmt. Ganz offensichtlich ist die weitere Oxygenierung der intermediär gebildeten Nitrosoverbindungen, die ja in einigen Fällen sogar isoliert werden konnten, bei den donatorsubstituierten Verbindungen verlangsamt. Möglicherweise gehen die elektronenreicheren Nitrosoverbindungen stärkere Wechselwirkungen mit dem Zirkonium-Katalysator ein und verlangsamen dadurch den nächsten Schritt der Sauerstoffübertragung zu den Nitroverbindungen [50].

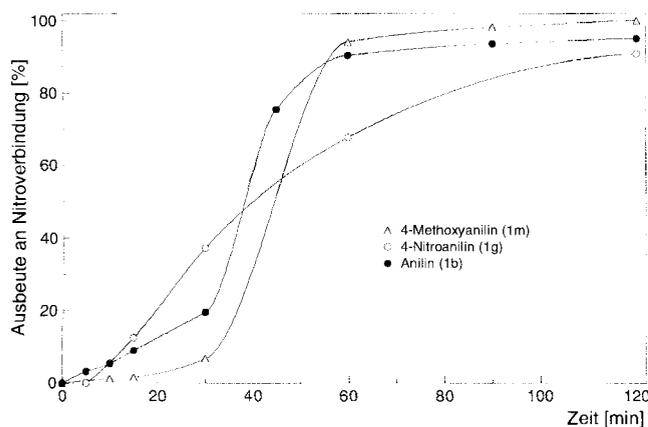


Abb. 1 Ausbeute-Zeit-Kurven für donator- und akzeptorsubstituierte Aniline **1b**, **1g** und **1m**

Das hier beschriebene Verfahren zur Oxidation von Anilinen zu Nitroverbindungen weist gegenüber den einleitend genannten literaturbekannten Methoden eine Reihe von Vorteilen auf. Die Reaktionsbedingungen sind sehr mild (Raumtemperatur, neutrales Reaktionsmedium), und die Ausbeuten sind bei recht kurzen Reaktionszeiten sowohl mit donator- als auch mit akzeptorsubstituierten Substraten in der Regel gut bis sehr gut. Die verwendeten Reagentien sind leicht handhabbar, kommerziell erhältlich oder sehr einfach herzustellen und weisen geringe Toxizität auf. Die Aufarbeitung kann sowohl unter sauren als auch unter neutralen Bedingungen erfolgen. Lediglich mit Dimethyldioxiran werden vergleichbar gute Ausbeuten erzielt [19–21]. Im Ge-

gensatz zu den verdünnten Lösungen (0.04–0.185 mol/L) des Dimethyldioxirans, das relativ aufwendig herzustellen und nicht über einen längeren Zeitraum lagerfähig ist, können sehr viel konzentriertere (4–5 mol/L) wasserfreie Lösungen von TBHP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Toluol ohne merklichen Titerverlust über Monate hinweg im Kühlschrank gelagert werden. Deshalb kann das hier beschriebene Verfahren wegen des breit untersuchten Substratspektrums als Methode der Wahl gelten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Kr 595/9–2) für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### Zirkonium-katalysierte Oxidation von primären aromatischen Aminen zu Nitroverbindungen mit *tert*-Butylhydroperoxid (Allgemeine Arbeitsvorschrift)

Alle Reaktionen werden in trockenen und mit Magnetrührstab, Gaseinlaß und Gummiseptum versehenen Zweihalskolben unter trockenem Stickstoff und (soweit nicht anders in den Tab. 1 und 2 angegeben) bei Raumtemperatur durchgeführt. Eine Lösung des Anilins bzw. 2-Aminomethylpyridins (1.0 mmol) in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wird mit  $\text{Zr}(\text{OtBu})_4$  (0.04 mL, 0.1 mmol) und frisch aktiviertem gepulvertem Molekularsieb (3 Å, 0.6–0.8 g) (vergl. [29]) versetzt und mindestens 30 min lang gerührt. Durch Zugabe des TBHP (Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5.5–6.0 mmol) innerhalb von 5 min wird die Reaktion gestartet und der Verlauf gas- oder dünnenschichtchromatographisch verfolgt (Reaktionszeiten s. Tab. 1 und 2). Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mit verdünnter HCl (5%, 10 mL) oder Wasser (5 mL) versetzt und 5 min intensiv gerührt. Das Molekularsieb wird durch Filtration abgetrennt und sorgfältig mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert, im Vakuum eingedunstet und der Rückstand durch Säulen- oder präparative Dünnschichtchromatographie und durch Umkristallisieren gereinigt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Vergleich der Schmelzpunkte der Produkte mit entsprechenden Literaturdaten (s. Tab. 1 und 2) und anhand der spektroskopischen Daten (MS, NMR). Die Multiplizitäten wurden mit Hilfe der DEPT-Spektren bestimmt.

#### 1,2,3-Trimethoxy-5-nitrosobenzol (**2s**)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.23 (s, 4 H, 2-H, 6-H), 4.02 (s, 3 H, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 6 H, 1-OCH<sub>3</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  163.03 (s, C-2), 153.77 (s, C-1, C-3), 145.68 (s, C-5), 100.07 (d, C-4, C-6, breit), 61.58 (q, 2-OCH<sub>3</sub>), 56.74 (q, 1-OCH<sub>3</sub>, 3-OCH<sub>3</sub>). – MS (220 °C, 80 eV)  $m/z$  (%): 198 (47) [ $\text{M}^+ + \text{H}$ ], 197 (100) [ $\text{M}^+$ ], 183 (23), 168 (18), 167 (28), 152 (17), 139 (19), 137 (53), 121 (17), 109 (59).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$  (197.19) Ber. C: 54.82, H: 5.62, N: 7.10  
Gef. C: 54.68, H: 5.39, N: 7.42

#### 1,2-(Methyldioxy)-4-nitrosobenzol (**2u**)

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.62 (dd,  $J_{5,6} = 8.1$  Hz,  $J_{2,6} =$

1.7 Hz, 1 H, 6-H), 7.16 (d,  $J_{5,6} = 8.1$  Hz, 1 H, 5-H), 6.42 (d,  $J_{3,5} = 1.7$  Hz, 1 H, 3-H), 6.13 (s, 2 H, -OCH<sub>2</sub>O-). – <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  165.26 (s, C-4), 154.57 (s, C-1), 149.70 (s, C-2), 133.65 (d, C-5, breit), 108.57 (d, C-6), 103.23 (t, -OCH<sub>2</sub>O-), 91.78 (d, C-3, breit). – MS (180 °C, 80 eV)  $m/z$  (%): 151 (17) [M<sup>+</sup>], 137 (19), 121 (23), 65 (100), 63 (47), 62 (19).

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> (151.12): Ber. C: 55.64, H: 3.33, N: 9.27

Gef. C: 55.43, H: 3.51, N: 9.09

## Literatur

- [1] H. J. Page, B. R. Heasman, *J. Chem. Soc.* **123** (1923) 3235
- [2] W. D. Langley, *Org. Synth.* **22** (1942) 44
- [3] R. Behnisch in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben–Weyl) 4. Auflage, Band E 16d/Teil 1, D. Klamann (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1992**, S. 389
- [4] R. H. Wiley, J. L. Hartman, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 494
- [5] A. T. Nielsen, R. L. Atkins, W. P. Norris, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1181
- [6] A. T. Nielsen, R. L. Atkins, W. P. Norris, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 2341
- [7] R. L. Atkins, A. T. Nielsen, C. Bergens, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 503
- [8] W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5528
- [9] E. E. Gilbert, *Synthesis* **1977**, 315
- [10] W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 3470
- [11] R. W. White, W. D. Emmons, *Tetrahedron* **17** (1962) 31
- [12] G. D. Hartman, R. D. Hartman, J. E. Schwering, W. S. Saari, E. L. Engelhardt, N. R. Jones, P. Wardman, M. E. Watts, M. Woodcock, *J. Med. Chem.* **27** (1984) 1634
- [13] S. Hamabuchi, H. Hamada, A. Hironaka, M. Somei, *Heterocycles* **32** (1991) 443
- [14] A. McKillop, J. A. Tarbin, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 1505
- [15] T. Ando, D. G. Cork, T. Kimura, *Chem. Lett.* **1986**, 665
- [16] M. Kol, S. Rozen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1991**, 567
- [17] E. Balogh–Hergovich, G. Speier, E. Winkelmann, *Tetrahedron Lett.* **37** (1979) 3541
- [18] E. Keinan, Y. Mazur, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 844
- [19] R. W. Murray, R. Jeyaraman, L. Mohan, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2335
- [20] D. L. Zabrowski, A. E. Moormann, K. R. Beck, Jr., *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4501
- [21] R. W. Murray, S. N. Rajadhyaksha, L. Mohan, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5783
- [22] S. Sakaue, T. Tsubakino, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 3633
- [23] S. Sakaue, Y. Sakata, Y. Nishiyama, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1992**, 289
- [24] G. R. Howe, R. R. Hiatt, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 4007
- [25] A. Nishinaga, S. Förster, E. Eichhorn, B. Speiser, A. Rieker, *Tetrahedron Lett.* **33** (1992) 4425
- [26] a) K. Krohn, H. Rieger, K. Khanbabaee, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2323; b) K. Krohn, H. Rieger, K. Brüggemann, *Synthesis* **1990**, 1141
- [27] K. Krohn, K. Brüggemann, D. Döring, P. G. Jones, *Chem. Ber.* **125** (1992) 2439
- [28] K. Krohn, K. Khanbabaee, H. Rieger, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1357
- [29] K. Krohn, I. Vinke, H. Adam, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 1467
- [30] D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler, *Titanium and Zirconium Derivatives in Organic Synthesis in Modern Synthetic Methods: R. Scheffold (Ed.), Salle: Frankfurt/Main und Sauerländer* **1986**, S. 217
- [31] J. H. Williams, C. H. Schwingel, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 362
- [32] M. T. Bogert, L. E. Wise, *J. Am. Chem. Soc.* **32** (1910) 1494
- [33] J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **48** (1929) 1112
- [34] J. B. Menke, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **44** (1925) 141
- [35] M. J. Field, W. E. Garner, C. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **127** (1925) 1227
- [36] B. Jones, *J. Chem. Soc.* **1943**, 430
- [37] K. Brand, K. W. Kranz, *J. Prakt. Chem.* **115** (1927) 143
- [38] H. Kauffmann, W. Kugel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44** (1911) 753
- [39] L. G. Groves, E. E. Turner, G. I. Sharp, *J. Chem. Soc.* **1929**, 512
- [40] A. F. Holleman, F. E. van Haefen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **40** (1921) 67
- [41] A. H. Cook, D. G. Jones, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1309
- [42] J. Meisenheimer, W. Schmidt, *Liebigs Ann.* **475** (1929) 157
- [43] V. J. Harding, *J. Chem. Soc.* **99** (1911) 1585
- [44] M. E. Hanke, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 1321
- [45] J. B. Ekeley, M. S. Klemme, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 2711
- [46] K. Schofield, R. S. Theobald, *J. Chem. Soc.* **1949**, 796
- [47] D. Vorländer, *Z. Phys. Chem.* **126** (1927) 449
- [48] L. C. Anderson, M. B. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **54** (1932) 3064
- [49] A. Burawoy, M. Cais, J. T. Chamberlain, F. Liversedge, A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3721
- [50] Nähere Untersuchungen zum Mechanismus der Gesamtreaktion sind weiteren Arbeiten vorbehalten.

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. K. Krohn

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der

Univ.-GH Paderborn

Warburger Str. 100

D-33098 Paderborn

E-mail: kk@chemie.uni-paderborn.de