

## Einwirkung von p-Nitroso-dimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate, 6. Mitt.<sup>1</sup>:

Kondensation der Phenylbrenztraubensäure mit primären aromatischen Aminen

Von

Margareta Ruse, Rodica Vulcu und Iuliana Japan

Universitatea „Babeş-Bolyai“, Facultatea de Chimie, Cluj, Rumänien

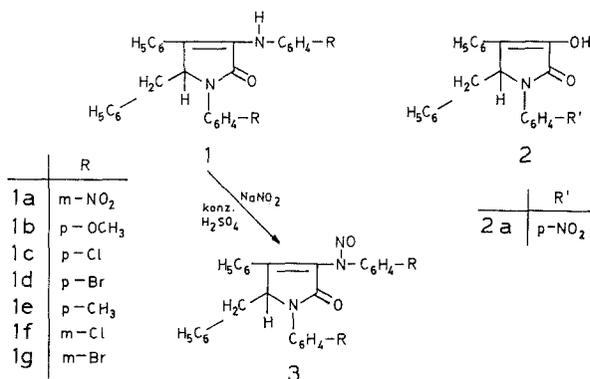
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 29. Januar 1976)

*The Reaction of p-Nitrosodimethylaniline with Pyruvic Acid and Its Derivatives, VI: Condensation of Phenylpyruvic Acid with Primary Aromatic Amines*

Phenylpyruvic acid reacts with p-nitroaniline to yield the 3-hydroxypyrrrolinone **2 a**, and with anilines bearing + *M* substituents **1 b–1 e**.

In vorangehenden Untersuchungen haben wir gezeigt<sup>1, 2</sup>, daß die Umsetzung von 1 Mol Phenylbrenztraubensäure mit 1 Mol m-Nitroanilin unter Decarboxylierung verläuft und ein Enamin vom Typ **1**, und zwar 5-Benzyl-3-m-nitroanilino-1-m-nitrophenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on (**1 a**) liefert.



In diesem Zusammenhang untersuchten wir, wie sich p-Nitroanilin, bei welchem ein Konjugationseffekt auftritt, bei dieser Reaktion verhält.

Kondensation des p-Nitroanilins mit Phenylbrenztraubensäure im Molverhältnis 1 : 1 bei 130° gab, zum Unterschied von m-Nitroanilin, nicht das Enamin, sondern ein konjugiert-enolisches Produkt, und zwar das 5-Benzyl-3-hydroxy-1-p-nitrophenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on (**2 a**). Seine Konstitution wurde in folgender Weise ermittelt und sichergestellt:

Im IR-Spektrum von **2 a** fehlt die der enaminischen NH-Gruppe entsprechende Bande; dafür tritt bei 3280—3270  $\text{cm}^{-1}$  eine breite Bande auf, die der enolischen OH-Gruppe zuzuordnen ist.

Im Massenspektrum der Substanz **2 a** trat das Molekülion bei  $m/e$  386 auf. Die zwei starken Peaks,  $m/e$  295 ( $M - \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) und  $m/e$  91, sind der Spaltung der Bindung **a** zuzuordnen. Diese Spaltung ist energetisch durch die Entstehung des stabilen  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Radikals, bzw. durch die Bildung des Tropylium Ions  $\text{C}_7\text{H}_7^+$  ( $m/e$  91) begünstigt.

Eine bevorzugte Spaltungsmöglichkeit ist auch die der Bindungen **2,3** und **1,5** (Allylstellung). Sie ist von der Anlagerung des H-Atoms vom C-5 an den Stickstoff begleitet<sup>5</sup>, wobei sich die Ionen  $m/e$  221 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}^+$ ) und  $m/e$  165 ( $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCO}$ ) bilden (Abb. 1).

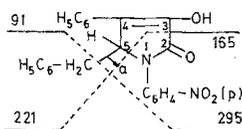


Abb. 1

Das enolische Hydroxyl gibt mit Eisen(III)-chlorid die charakteristische Färbung. Zur selben Substanz **2 a** gelangt man, wenn von Phenylbrenztraubensäure, Phenylacetaldehyd und p-Nitroanilin ausgegangen wird.

Dieses Verhalten muß durch den —*M*-Effekt der Nitrogruppe verursacht sein. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir dieselbe Reaktion mit einer Reihe von Anilinen durchgeführt, welche in para-Stellung Substituenten mit +*M*-Effekt enthielten (p-OCH<sub>3</sub>; p-Cl; p-Br; p-CH<sub>3</sub>).

Wie erwartet, erhielten wir in allen diesen Fällen Derivate vom Typ **1** (**1 b**—**1 e**) und nicht solche vom Typ **2**.

Die Verbindungen **1 b**—**1 e** wurden durch Elementaranalysen und IR-Spektren (Tab. 1) charakterisiert. Zwecks Konstitutionsbeweis haben wir die N-Nitrosoderivate **3** der Stoffe **1 b**—**1 e** synthetisiert. Im IR-Spektrum der N-Nitrosoderivate fehlen bei 3300—3280  $\text{cm}^{-1}$  die

Tabelle 1

- 1 a:**<sup>1</sup> 5-Benzyl-3-m-nitroanilino-1-m-nitrophenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
Schmp. 218 °C  
IR-Spektrum: 1630 (C=C), 1690 ( $\gamma$ -Lactam), 3380 (Enamin)
- 2 a:** 5-Benzyl-3-hydroxy-1-p-nitrophenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>a</sup>, Schmp. 272 °C  
IR-Spektrum: 1600 (C=C), 1690 (Lactam), 3280—3270 (Enol)
- 1 b:** 5-Benzyl-3-p-anisidino-1-p-methoxyphenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>a</sup>, Schmp. 154 °C  
IR-Spektrum: 1650 (C=C), 1690 (Lactam), 3300 (Enamin, + M-Effekt)
- 1 c:** 5-Benzyl-3-p-chloranilino-1-p-chlorphenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>b</sup>, Schmp. 179 °C  
IR-Spektrum: 1660 (C=C), 1700 (Lactam), 3290 (Enamin, + M-Effekt)
- 1 d:** 5-Benzyl-3-p-bromanilino-1-p-bromphenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>b</sup>, Schmp. 234 °C  
IR-Spektrum: 1660 (C=C), 1700 (Lactam), 3290 (Enamin, + M-Effekt)
- 1 e:** 5-Benzyl-3-p-toluidino-1-p-tolyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>N<sub>2</sub>O<sup>a</sup>, Schmp. 173 °C  
IR-Spektrum: 1655 (C=C), 1730 (Lactam), 3300 (Enamin, + M-Effekt)
- 1 f:** 5-Benzyl-3-m-chloranilino-1-3-m-chlorphenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>b</sup>, Schmp. 216 °C  
IR-Spektrum: 1600 (C=C), 1690 (Lactam), 3410 (Enamin)
- 1 g:** 5-Benzyl-3-m-bromanilino-1-3-m-bromphenyl-4-phenyl-3-pyrrolin-2-on,  
C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>b</sup>, Schmp. 188 °C

<sup>a</sup> Die Analyse (N) bestätigte die erwartete Bruttoformel.

<sup>b</sup> Die Analyse (Halogen) bestätigte die erwartete Bruttoformel.

NH-Schwingungen. Demnach muß die Nitrosogruppe am Stickstoff eingetreten sein.

In gleicher Weise verhalten sich das m-Chlor- und m-Bromanilin. Durch ihre Kondensation mit Phenylbrenztraubensäure konnten von uns die entsprechenden 3-Enamino-pyrrolinone **1 f**, **1 g** isoliert werden.

Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus dieser Vorgänge sind im Gange.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer UR 20, Carl Zeiss-Jena, in KBr aufgenommen.

Die Massenspektren wurden bei 175 und 70 eV mit einem Varian MAT 311 aufgenommen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der substituierten Pyrrolinone **1 b**—**1 g**, **2 a**.

Methode *A*\*: Man erhitzt 0,82 g (5 mMol) Phenylbrenztraubensäure in 5 mMol Amin im verschlossenen Rohr 25 Stdn. auf 130°, verrührt mit einigen cm<sup>3</sup> Äthanol. Nach Filtrieren wird der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert.

Methode *B*\*\* : Die unter *A* angegebenen Substanzmengen werden in einer Reibschale verrieben und das so erhaltene Gemisch 4—5 Tage bei Zimmertemp. stehen gelassen und umkristallisiert (Tab. 1).

#### *Darstellung der N-Nitrosoderivate 3*

In der Lösung von 5 mMol **1 b**—**1 g** in 5 cm<sup>3</sup> konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tropft man unter Rühren bei 0° eine Lösung von 0,34 g Natriumnitrit in 2 cm<sup>3</sup> Wasser. Nach 1—2 Stdn. saugt man ab und kristallisiert aus Äthanol um.

#### Literatur

- <sup>1</sup> 5. Mitt.: *M. Ruse, E. Hamburg und M. Petri*, Chem. Ber. **103**, 3727 (1970).
- <sup>2</sup> *M. Ruse, I. Oprean und M. Petri*, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Cluj, **2**, 137 (1972).
- <sup>3</sup> *R. E. Richards*, Trans. Faraday Soc. **44**, 40 (1948).
- <sup>4</sup> *M. S. C. Flett*, Trans. Faraday Soc. **44**, 767 (1948).
- <sup>5</sup> *H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams*, Mass Spectrometry of Organic Compounds. 1968.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. Margareta Ruse*  
*Universitatea „Babeş-Bolyai“*  
*Facultatea de Chimie*  
*Str. Avany Janos, 11*  
*Cluj*  
*Rumänien*

---

\* Methode *A* wurde bei allen dargestellten Verbindungen angewandt.  
\*\* Die Verbindungen **1 f** und **1 g** wurden auch nach Methode *B* dargestellt.