

CYCLISIERUNG AROMATISCHER DIALDEHYDE MIT NITROMETHAN<sup>1</sup>

Frieder W. Lichtenthaler

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt  
(Received 8 February 1963)

DIALDEHYDE lassen sich mit Nitromethan cyclisieren, wie J. Thiele und E. Weitz<sup>2</sup> erstmalig mit o-Phthaldialdehyd (I) zeigten. Das Cyclisierungsprodukt<sup>3</sup> ist jedoch nicht 2-Nitroindolen-3 (IV),<sup>2,4</sup> sondern 2-Nitroindolen-1 (III). Den Beweis erbrachten die NMR-Spektren von III bzw. seiner Derivate IV und V (Tabelle 1): neben den Absorptionen für vier aromatische Wasserstoffatome jeweils ein olefinisches Proton um  $\tau = 2,1$ , wie z.B. in 2-Nitroindolen(VII), sowie die einem Proton entsprechende Signale bei  $\tau = 4,36$  (III),  $4,53$  (IV) und  $3,16$  (V), die dem  $\alpha$ -Proton eines sekundären Alkohols zuzuordnen sind.<sup>5</sup> Würde Struktur VI vorliegen, müßte bei  $\tau = 6$  (wie z.B. in VII, XII und XIII) das für eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu fordernde, zwei Protonen ent-

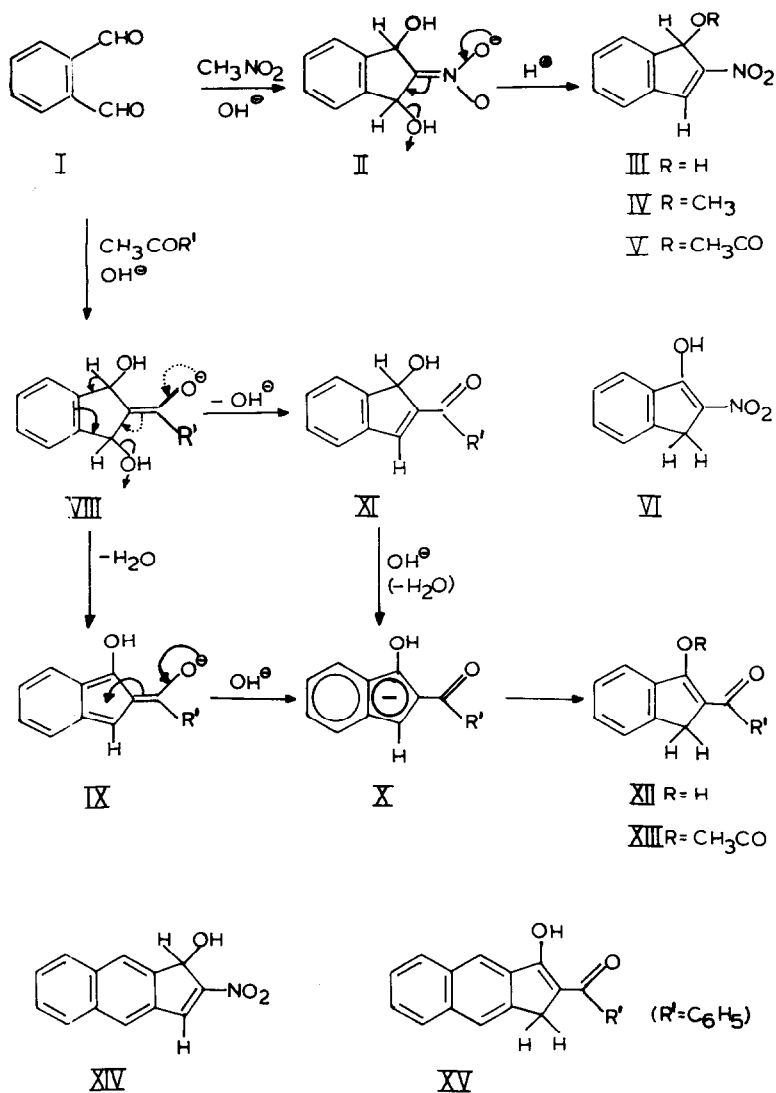
<sup>1</sup>3. Mitteilung über "Nitromethan-Kondensation mit Dialdehyden";  
2. Mitteilung: Angew. Chem. **75**, 93 (1963); internat. Edition **1**,  
662 (1962)

<sup>2</sup>Liebigs Ann. **377**, 15 (1910)

<sup>3</sup>Schmp.  $144-145^\circ$  nach Umkrist. aus Benzol/Petroläther

<sup>4</sup>R.D.Campbell und C.L.Pitzer, J. Org. Chem. **24**, 1531 (1959)


<sup>5</sup>Die Verschiebung des  $\alpha$ -Proton-signals um 1,2 ppm bei Acetylierung ( $4,36 \rightarrow 3,16$ ) ist bekannt: vgl. L.M.Jackman, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 55.  
Pergamon Press, London (1959)



entsprechende Signal auftreten.<sup>6</sup>

TABELLE 1

Lage der NMR-Signale,  
aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  bei 60 MHz (Varian A-60)<sup>+</sup>

Verb.	Olefin. H	Aromat. H		$\text{CH}_2$
III	2,18(1)	2,48(4)	4,36(1)	-
IV	2,18(1)	2,49(4)	4,53(1)	-
V	2,12(1)	2,47(4)	3,16(1)	-
VII	2,14(1)	2,53(4)	-	6,04(2)
XII	-	2,13(4) 2,52(5)	-	6,13(2)
XIII	-	2,3 (9) 2,6	-	6,10(2)

<sup>+</sup>  
In Klammern jeweils die Anzahl der Protonen des Signals

Die Cyclisierung von I mit Acetophenon führt dagegen zu 2-Benzoylindolen-3 (XII).<sup>7</sup> Im Gegensatz zu III gibt XII eine positive Eisen-III-chlorid-Reaktion<sup>7</sup> und zeigt im NMR-Spektrum, ebenso wie das Acetat (XIII), das einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe entsprechende Signal um  $\tau = 6,1$  (Tabelle 1).

Diese Ergebnisse lassen sich mechanistisch so deuten, daß bei Kondensation von I mit Nitromethan und Alkali primär ein aci-Nitro-Salz der Struktur II entsteht, aus dem beim Ansäuern direkt Wasser abge-

<sup>6</sup>Über die Umsetzung von III mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin<sup>4</sup> sowie mit  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}^2$ , die u. a. zur Annahme der Struktur VI geführt hatten, wird ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

<sup>7</sup>J. Thiele und K.G. Falk, Liebigs Ann. **347**, 120 (1906).

spalten wird. Bei dem Primärcyclisierungsprodukt von I mit Acetophenon, VIII, ist jedoch, bedingt durch den geringeren Elektronenzug des Phenacyl-Restes im Vergleich zur Nitro-gruppe, in alkalischer Lösung eine Stabilisierung zu einem Indenyl-Anion (X) möglich, und zwar über die Zwischenstufen IX oder XI. Beim Ansäuern entsteht dann aus X nicht das 1-Hydroxy-, sondern das 3-Hydroxyinden-Derivat (XI). Daß letzteres stabiler ist, zeigen die durch Alkali ausgelösten, offenbar irreversiblen Umlagerungen von 1-Alkyl-inden-Derivaten in die entsprechenden 3-Alkyl-Verbindungen,<sup>8</sup> die sich zwanglos durch Annahme eines Indenyl-Anions erklären lassen, ebenso wie die Bildung von 1-Alkyliden-3-hydroxyalkyl-inden-Derivaten bei Reaktion von Inden mit Benzaldehyd,<sup>9-11</sup> p-Nitro- bzw. p-Methoxy-benzaldehyd,<sup>10</sup> Zimtaldehyd,<sup>9</sup> Furfurol<sup>12</sup> und Aceton.<sup>13</sup>

Analog I läßt sich Naphthalin-2,3-dialdehyd mit Nitromethan zu 2-Nitrobenzindenol-1 (XIV) (Schmp. 190 - 195°; Ausb. 77%) cyclisieren, während mit Acetophenon 2-Benzoylbenzindenol-3 (XV) (Schmp. 157 - 158°) entsteht, wie aus den NMR-Spektren hervorging.

Die Kondensation von Homophthalaldehyd mit Nitromethan führte, bedingt durch die leichte Aromatisierung des intermediären 2-Nitro-

<sup>8</sup> C. Courtot, C.R. Acad. Sci., Paris **160**, 523 (1915); Ann. Chimie **5**, 79 (1916).

<sup>9</sup> J. Thiele, Ber. deutsch. chem. Ges. **33**, 3359 (1900); G.S. Whitby und M.J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1170 (1928).

<sup>10</sup> J. Thiele und A. Böhner, Liebigs Ann. **347**, 258 (1906).

<sup>11</sup> C. Courtot, Ann. Chimie **4**, 199 (1915); H.-M. Wüest, Liebigs Ann. **415**, 303 (1918).

<sup>12</sup> H.-M. Wüest, ebenda **415**, 318 (1918).

<sup>13</sup> J. Thiele und K. Merck, ebenda **415**, 257 (1918).

tetralin-1,3-diols, zu 2-Nitronaphthalin (XVI). Der zur Bildung von XVI aus N-Methyl-isochinolinium-jodid und Nitromethan vorgeschlagene Mechanismus<sup>14</sup> ist somit bewiesen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Herrn Prof. Dr. F. Cramer bin ich für sein Interesse und seine großzügige Unterstützung, Frä. G. Olfermann für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

---

<sup>14</sup> N.J. Leonard und G.W. Leubner, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3405 (1949)