

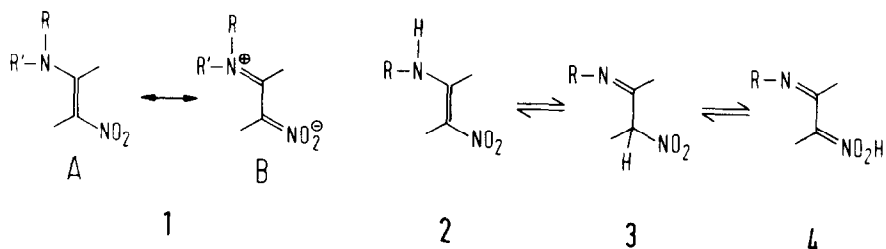
CYCLISCHE NITRO-ENAMINE¹⁾

F. W. Lichtenthaler und N. Majer

Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt

(Received in Germany 16 December 1968; received in UK for publication 24 December 1968)

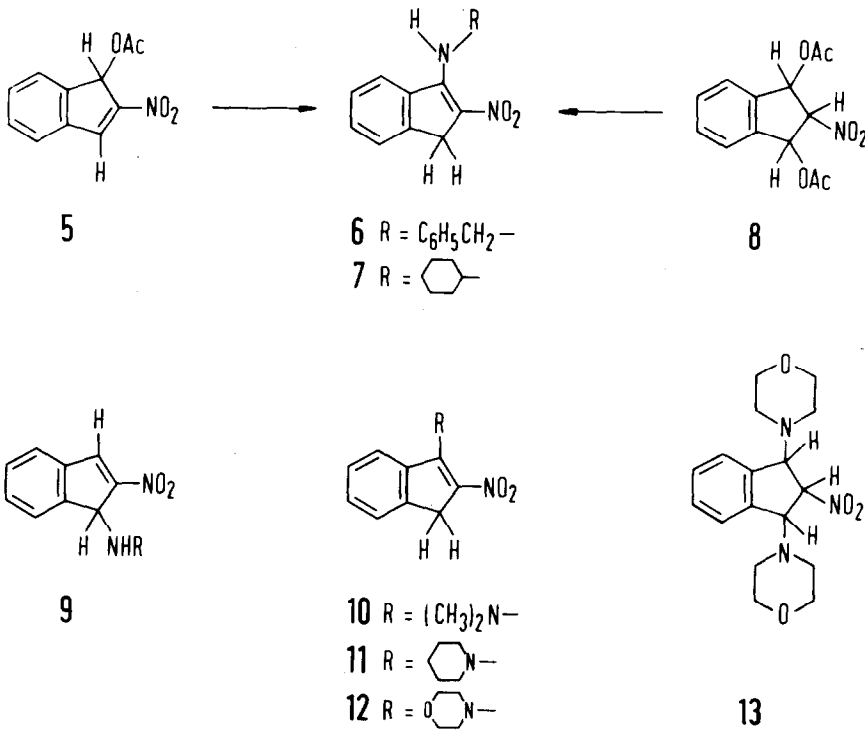
Nitro-enamine des Typs 1²⁾ müssen auf Grund des "push-pull"-Effektes der C=C-Substituenten durch die Resonanzstrukturen A und B beschrieben werden. Ist einer der Reste am Amin-Stickstoff ein Wasserstoff-atom, sind zudem Tautomerie-Gleichgewichte zwischen den Enamin-, Imin- und Imin-aci-Nitro-Formen (2 - 4) zu berücksichtigen. Für Methazonsäure ist die Imin-Struktur 3 (R=OH) erwiesen^{3, 4)}, für ein Anil des Nitroacetaldehyds Struktur 4 (R= o-CH₃CO-C₆H₄-)⁴⁾. Weitere Verbindungen dieses Typs⁵⁾ sind hinsichtlich ihrer Tautomeren nicht untersucht.



"Echte" Nitro-enamine der Struktur 2 entstehen bei der Umsetzung von 1-Acetoxy-2-nitro-inden (5)⁶⁾ oder 1.3-Diacetoxy-2-nitro-indan (8)⁹⁾ mit primären Aminen. Versetzt man 5 oder 8 in Dioxan mit Benzylamin (5 Moläquiv.), entsteht eine intensiv dunkelgrüne Lösung, aus der durch Zugabe von Wasser 3-Benzylamino-2-nitro-inden (6) in Form leuchtend gelber Nadeln ausfällt (Schmp.: 174-175^o aus Äthanol, Ausbeute: 82%). Analog verlaufen die Umsetzungen von 5 bzw. 8 mit Cyclohexylamin; das Nitro-enamin 7 (Schmp.: 133-134^o) läßt sich in 77-proz. Ausbeute isolieren. 6 und 7 zeigen für die

CH₂-Gruppe im Fünfring jeweils ein 2H-Singulett (6.07 bzw. 6.12 τ in CDCl₃), analog zu 2-Nitroinden (2H-s bei 6.04 τ ¹⁰), wodurch die Alternativ-Struktur 9, ebenso wie die Imin-Struktur 3 ausgeschlossen werden kann. Im IR-Spektrum (KBr und CHCl₃) sind jeweils beide Nitrobanden um 1575 und 1370 cm⁻¹ vorhanden, was eine Imin-aci-Nitro-Struktur 4 für 6 und 7 eliminiert¹¹).

Nitro-enamine des Typs 1 entstehen bei der Umsetzung von 5 oder 8 mit sekundären Aminen, wie Dimethylamin (zu 10, Zers.P.: 153-156°, 64%) und Piperidin (zu 11, Schmp.: 154-155°, 62%). Werden 5 oder 8 dagegen unter analogen Bedingungen mit

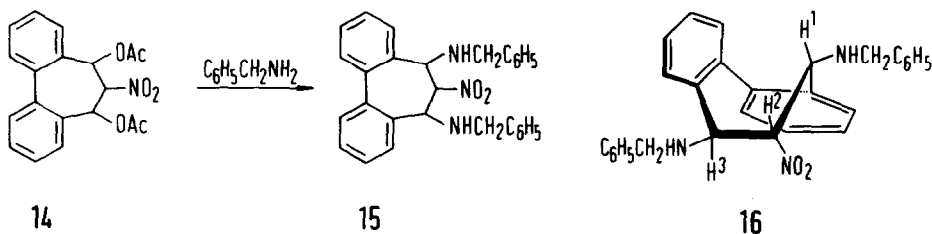


Morpholin (5 Moläquiv.) umgesetzt, entsteht jeweils ein 4:1-Gemisch¹²) aus Nitro-enamin 12 und Nitrodiamin 13. Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Elution mit Petrol-äther/Essigester/Äthanol 10:2:1) läßt sich 12 (tiefgelbe Nadeln, Schmp.: 159°) in 39-proz. Ausbeute isolieren. Die Abtrennung des Nitrodiamins 13 bereitet Schwierigkeiten;

zweckmäßig stellt man es dar durch Umsetzung von 8 mit 50-fachen Überschuß an Morpholin und fraktionierte Kristallisation des nun an 13 reicheren Gemisches: farblose Nadeln vom Schmp.: 183-184^o; Ausbeute: 35%.

Die Bildung der Produkte 6, 7 und 10 - 12 aus 5 \rightarrow bzw. 8, das unter den basischen Bedingungen durch Eliminierung von Essigsäure in 5 übergehen dürfte \rightarrow läßt sich deuten durch primäre Michael-Addition des Amins an das Nitroolefin (5 \rightarrow 9), der sich eine bei 1-Inden-Derivaten übliche Umlagerung zum 3-Inden-Isomeren^{10, 13}) anschließt.

Eine entsprechende Umlagerung in einem 7-Ringsystem ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, was die Bildung von 2-Nitro-1.3-bis-benzylamino-4.5;6.7-dibenzocycloheptadien (15, Schmp.: 131^o) bei der Umsetzung von 14¹⁰) mit Benzylamin verständlich macht. Das Produkt besitzt Konfiguration 16 auf Grund NMR-spektroskopischer Daten (CDCl₃): H² liefert bei 4,90 τ ein Quartett mit J_{1,2} = 10 und J_{2,3} = 6 Hz, entsprechend H¹ und H³ bei 5.76 und 6.09 τ 10- bzw. 6 Hz-Dubletts. Diese Multipllett-Aufspaltung läßt sich bei Anwendung der Karplus-Beziehung¹⁴) nur mit einer chiralen Anordnung der Substituenten (16) in Einklang bringen.



- 1) 17. Mitteilung über Nitromethan-Kondensation mit Dialdehyden. 16. Mitteil:
F.W.Lichtenthaler und P.Voss, Liebigs Ann.Chem. 1969, im Druck.
- 2) C.D.Hurd und L.T.Sherwood, Jr., J.org.Chemistry 13, 471 (1948); H.Meerwein,
W.Florian, N.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann.Chem. 641, 1 (1961). Vgl. hierzu
A.Manschreck und U.Koelle, Tetrahedron Letters [London] 1967, 863.
- 3) S.Brownstein, J.org.Chemistry, 28, 2919 (1963).
- 4) W.L.F.Armarego, T.J.Batterham, K.Schofield und R.S.Theobald, J.chem.Soc.
[London] 1966, 1433.
- 5) W.Meister, Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 3455 (1907); H.Wieland und E.Sakellarios,
ebenda, 53, 201 (1920); K.Schofield und R.S.Theobald, J.chem.Soc.[London] 1950,
395; D.W.Ockenden und K.Schofield, ebenda 1953, 3914.
- 6) Darstellung nach der von Thiele und Weitz⁷⁾ bzw. Campbell und Pitzer⁸⁾ für 3-
Acetoxy-2-nitro-inden angegebenen Vorschrift. Zur Struktur dieser Verbindung vgl.
F.W.Lichtenthaler, Tetrahedron Letters [London] 1963, 775.
- 7) J.Thiele und E.Weitz, Liebigs Ann.Chem. 377, 15 (1910).
- 8) R.D.Campbell und C.L.Pitzer, J.org.Chemistry 24, 1531 (1959).
- 9) H.H.Baer und B.Achmatowicz, J.org.Chemistry 29, 3180 (1964).
- 10) F.W.Lichtenthaler und A.El-Scherbiney, Chem.Ber. 101, 1799 (1968).
- 11) Dem von Campbell und Pitzer⁸⁾ beschriebenen 2.4-Dinitrophenylhydrazon des
2-Nitro-indanons kommt analog die Struktur eines 1-(2.4-Dinitrophenylhydrazino)-2-
nitro-indens [6, R=NHC₆H₃(NO₂)₂] zu.
- 12) Bestimmung der Isomerenverteilung durch Integration der NMR-Signale: für 12
(2H-s bei 6.00 τ) bzw. 13 (1H-t bei 4.23 und 2H-d bei 5.08 τ).
- 13) A.M.Weidler, Acta chem.scand. 17, 2724 (1963); G.Bergson und A.M.Weidler,
ebenda, 18, 1487, 1498 (1964). L.Ohlson, I.Wallmark und G.Bergson, ebenda, 20,
750 (1966).
- 14) M.Karplus, J.chem.Physics 30, 111 (1959); J.Amer.chem.Soc. 85, 2870 (1963).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen.