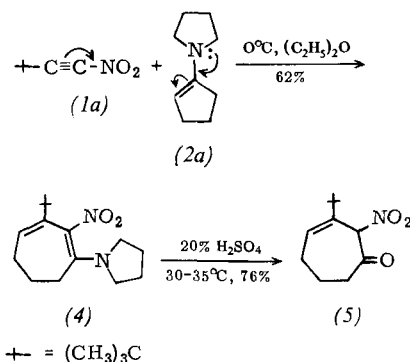


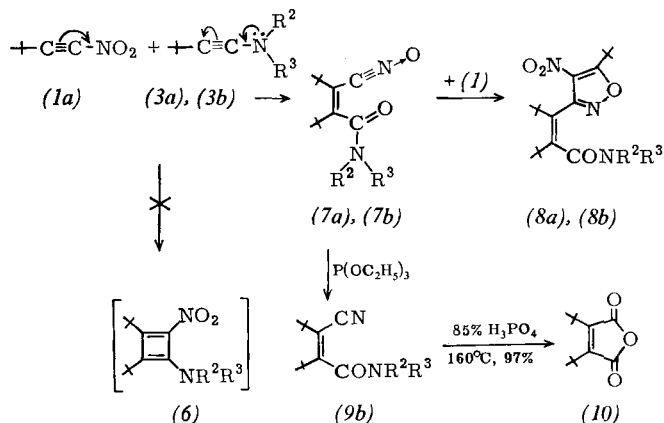
Nitroacetylen-Additionen an Enamine und Inamine^[1]

Von Volker Jäger und Heinz Günter Viehe^[*]

Nitroacetylene (1)^[2] reagieren mit Enaminen (2) und Inaminen (3)^[3] exotherm wegen der starken, entgegengesetzten Polarisierung der Reaktanden. So entsteht aus 1-Nitro-3,3-dimethyl-1-buten (1a) mit 1-Pyrrolidino-cyclopenten (2a) in einer verallgemeinerungsfähigen C₂-Ringerweiterungsreaktion^[4,5] das Nitro-cycloheptadienylamin (4), dessen Hydrolyse zum α-Nitroketon (5)^[6] führt.



Bei der Reaktion von (1a) mit den Inaminen (3a) und (3b) werden statt der elektronisch und sterisch stabilisierten Cyclobutadiene (6)^[7] deren Isomere, die Nitriloxide (7a) bzw. (7b), isoliert. Die Strukturen von (7a) und (7b) sind durch spektroskopische Daten und die Umsetzung mit weiterem (1a) zu den Isoxazolen (8a) bzw. (8b) gesichert. Die Anordnung der Substituenten in (8) wird analog zu den Ergebnissen früherer 1,3-dipolarer Cycloadditionen von Nitriloxiden^[8] formuliert. Der Abbau des Nitriloxids (7b) durch Reduktion^[9] zum Nitril (9b) und dessen Hydrolyse liefert das Maleinsäureanhydrid (10), das wegen seiner benachbarten tert.-Butylgruppen bemerkenswert ist.



(a), R²=R³=CH₃; (b), R²=CH₃, R³=C₆H₅; + = (CH₃)₃C

Reaktionspartner	Produkt	Ausb. (%)	Fp (°C)
(1a) + (3a) 1:1	(7a)	29 [a]	82–83
(1a) + (3a) 2:1	(8a)	44	115
(1a) + (3b) 1:1	(7b)	21	138
	und (8b)	41	131–132
(1a) + (3b) 1:4	(7b)	66	138

[a] Nach IR-Spektrum quantitativ, aber Zersetzung beim Umkristallisieren.

3-tert.-Butyl-2-nitro-1-pyrrolidino-1,3-cycloheptadien (4)

636.5 mg (5.0 mmol) (1a) in 10 ml Äther wurden bei 0 °C zu 688 mg (5.0 mmol) (2a) in 10 ml Äther getropft. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Petroläther (Kp = 40–60 °C) ergaben 826 mg (62 %) (4); gelbe Nadeln, Fp = 187–188 °C (Zers.); NMR (CDCl₃, δ_{TMS} = 0): olefinisches Proton bei δ = 6.05 ppm, J ≈ 6.5 Hz; UV (C₂H₅OH): λ_{max} = 277.5 nm (log ε = 3.7), 391.5 (4.0).

2,3-Di-tert.-butyl-4-(N-methyl-N-phenylamino)-4-oxo-2-butenitriloxid (7b) und Di-tert.-butylmaleinsäureanhydrid (10)

640 mg (5.04 mmol) (1a) in 4 ml Äther wurden langsam zu einer Lösung von 4.0 g (21.4 mmol) N-Methyl-N-phenyl-3,3-dimethyl-1-butylamin (3b) in 5 ml Äther gegeben. Nach 12 Std. wurden die abgeschiedenen farblosen Kristalle mehrfach mit n-Pentan gewaschen; Ausbeute an (7b) 1.04 g (66 %), Fp = 138 °C, IR (in KBr): 2285, 1330 (C≡N→O); 1635 (C=O), 1598 und 1495 cm⁻¹ (aromat.). Reduktion von (7b)^[9] lieferte das Nitril (9b) in 90 % Ausb.; Fp = 146 °C, IR (in KBr): 2205 (C≡N), 1635 (C=O), 1595 und 1495 cm⁻¹ (aromat.).

190 mg (9b) wurden 20 Std. in 5 ml 85-proz. Phosphorsäure auf 160 °C erhitzt und nach dem Neutralisieren mit konz. NaHCO₃-Lösung in Äther aufgenommen. Umkristallisieren aus n-Pentan/Äther ergab 130 mg (97 %) des Anhydrids (10), Fp = 88.5–89.5 °C, IR (in KBr): 1835, 1755, 1260 cm⁻¹ (CO-Val.); UV (n-Hexan): λ_{max} = 209 nm (log ε = 3.9), 251.5 (3.8).

Eingegangen am 26. Juni 1970, in veränderter Form am 29. Juli 1970 [Z 253]

[*] Dr. V. Jäger und Prof. Dr. H. G. Viehe, Union Carbide European Research Ass. S.A., Brüssel (Belgien)

Neue Adresse:

Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain Naamsestraat 96, B-3000 Louvain (Belgien)

[1] Auszugsweise vorgetragen auf der GDCh-Hauptversammlung, Hamburg, Sept. 1969. Heterosubstituierte Acetylene, 31. Mitteilung und Nitroacetylene, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: H. G. Viehe, V. Jäger u. F. Compennolle, Angew. Chem. 81, 999 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 979 (1969).

[2] V. Jäger u. H. G. Viehe, Angew. Chem. 81, 259 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 273 (1969).

[3] Übersicht a) H. G. Viehe, Angew. Chem. 79, 744 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 767 (1967); b) Chemistry of Acetylenes. M. Dekker, New York 1969, Kap. 12.

[4] Reaktionen von Nitroolefinen mit Enaminen vgl. A. G. Cook: Enamines, Synthesis, Structure and Reactions. M. Dekker, New York 1969, S. 364 ff.

[5] Ringerweiterungen cyclischer Enamine mit Acetylenestern siehe a) R. Fuks u. H. G. Viehe in [3b], Kap. 8; b) E. Yoshii u. S. Kimoto, Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 17, 629 (1969).

[6] Alle erwähnten Verbindungen lieferten korrekte Elementaranalysen und Molekulargewichte. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-, UV-, NMR- und Massenspektren [von (10)] sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

[7] Push-pull stabilisierte Cyclobutadiene vgl. R. Gompper u. G. Seybold, Angew. Chem. 80, 804 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 824 (1968); M. Neuenschwander u. A. Niederhauser, Chimia 22, 491 (1968); Helv. Chim. Acta 53, 519 (1970).

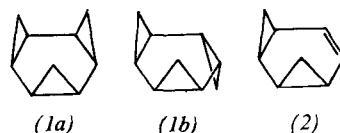
[8] C. Grundmann, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 62 (1966); M. Christl u. R. Huisgen, Tetrahedron Lett. 1968, 2059.

[9] C. Grundmann u. H.-D. Frommelt, J. Org. Chem. 30, 2077 (1965).

Monoheteroderivate von Bis- und Trishomobenzolen^{[1] [**]}

Von Horst Prinzbach und Dieter Stusche^[*]

Wir beschreiben die Verbindungen (10a), (10b) und (11a), die ersten isolierbaren Monoheteroderivate der Trishomobenzolreihe (1a) und (1b); ferner (7a), (9a) und (9b), Heteroabkömmlinge der Bishomobenzolreihe (2)^[2].



4,5-Bis(methoxycarbonyl)oxepin (3a)^[3] und -N-tosyl-azepin (3b)^[4] addieren Diazomethan über die bicyclischen Struk-