

Einbau des Stickstoffatoms als Ringglied. Wir fanden jetzt, daß die analoge Reaktion der *N,N*-Dialkylaminocrotonate (1), bei denen die Bildung eines Heterocyclus nicht ohne Desalkylierung möglich wäre, einen anderen Weg einschlägt, der in guter Ausbeute zu *N,N*-Dialkylanthranilsäure-Derivaten (2) führt.

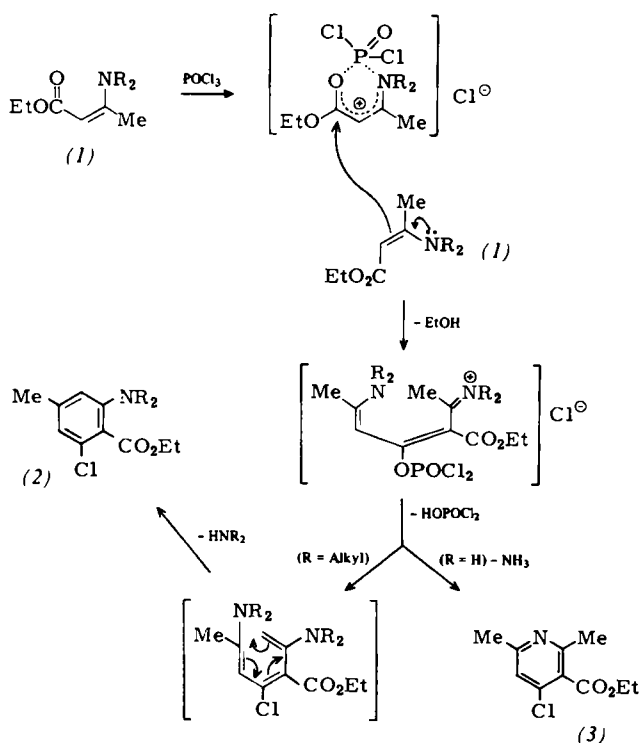


Tabelle 1. Aus Ethyl- β -dialkylaminocrotonaten (1) dargestellte Ethyl-*N,N*-dialkylanthranilate (2).

	R	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
a	CH ₃	CH ₃	78	124–128/1.0
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	88	130–132/1.0
c	—(CH ₂) ₄ —		89	[a]
d	—(CH ₂) ₅ —		89	160–163/1.0

[a] Fp = 78–79 °C; Prismen aus Methanol.

Die schwach exotherme Reaktion von Ethyl- β -dimethylaminocrotonat (1a) mit überschüssigem POCl₃ ergab ein blaßgelbes Öl, dessen Summenformel C₁₂H₁₆ClNO₂ (hochaufgelöstes Massenspektrum) die Entstehung des Produkts durch Selbstkondensation von (1a) unter Eliminierung von Dimethylamin, Wasser und Ethanol sowie Addition von HCl nahelegte. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) war im Einklang mit einem Benzolring, der je einen Ethoxycarbonyl-, Methyl-, Chlor- und Dimethylaminosubstituenten trägt. Die beiden aromatischen Protonen erschienen als breite Singulets bei δ = 6.70 und 6.75.

Nach katalytischer Hydrogenolyse unter Abspaltung des Chlors und Hydrolyse des resultierenden Esters verblieb 4, *N,N*-Trimethylantranilsäure, die mit einer authentischen, durch Reaktion von 2-Chlor-4-methylbenzoesäure^[2] mit Dimethylamin in DMF in Gegenwart von Kupferacetat erhaltenen Probe identisch war. Die Umsetzung des Selbstkondensationsproduktes mit Sulfurylchlorid in Chloroform bei Raumtemperatur ergab ein vollständig substituiertes Trichlorbenzol-Derivat, d. h. die Positionen *ortho* und *para* zur Dimethylaminogruppe waren ursprünglich nicht substituiert. Das Selbstkondensationsprodukt ist demnach Ethyl-6-chlor-4, *N,N*-trimethylantranilat (2a). Die Reaktion scheint allgemein anwendbar zu sein (siehe Tabelle 1).

Ethyl-6-chlor-4, *N,N*-trimethylantranilat (2a)

100 g (1a) werden so langsam unter Rühren und Kühlung mit einem Leitungswasserbad zu 500 ml POCl₃ gegeben, daß die Temperatur nicht über 35 °C steigt. Nach Stehenlassen über Nacht und 1 h Erhitzen im Dampfbad wird überschüssiges POCl₃ im Vakuum (Rotationsverdampfer) entfernt und das zurückbleibende braune Öl mit 2 Liter Eiswasser bis zur vollständigen Hydrolyse des restlichen POCl₃ behandelt. Man extrahiert das Produkt mit Chloroform (3 × 150 ml), trocknet die vereinigten Extrakte durch Filtration über MgSO₄ und zieht das Chloroform im Vakuum ab. Das Öl (80 g) wird im Vakuum destilliert; Ausbeute 60 g (78%) vom Kp = 124–128 °C/1.0 Torr.

Eingegangen am 13. Mai 1976 [Z 477]

CAS-Registry-Nummern:

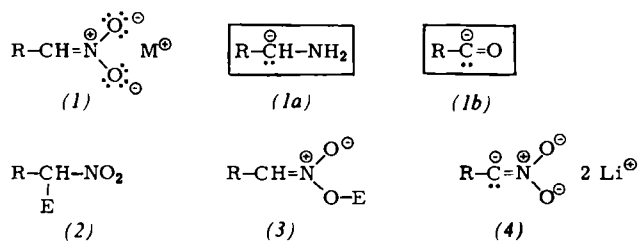
(1a): 14205-42-6 / (1b): 59222-31-0 / (1c): 2723-42-4 /
(1d): 36276-69-4 / (2a): 59686-37-2 / (2b): 59686-38-3 /
(2c): 59686-39-4 / (2d): 59686-40-7 / POCl₃: 10025-87-3.

[1] A. Michaelis u. K. v. Arend, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 2284 (1901).
[2] A. A. Goldberg u. A. H. Wragg, J. Chem. Soc. 1958, 4227.

α,α -Doppeldeprotonierte Nitroalkane. Erhöhung der Nitronat-C-Nucleophilie^[**]

Von Dieter Seebach und Friedrich Lehr^[*]

Nitronate (1) sind synthetisch vielseitige Bausteine, wenn man bedenkt, daß die unter C—C-Verknüpfung mit Elektrophilen gebildeten Produkte (2) durch Reduktion in Amine [siehe (1a)] und durch Nef-Reaktion in Carbonylverbindungen [siehe (1b)] überführt werden können.



Leider läßt die Nucleophilie des C-Atoms in α -Stellung zum N-Atom von (1) zu wünschen übrig^[1]: Alkylierungen (außer mit Nitrobenzylhalogeniden oder intramolekular) und Acylierungen (außer mit Methoxymethylmagnesiumcarbonat oder Acylcyaniden) liefern die O-Derivate (3), und die Nitroaldolreaktion [(1) \rightarrow (2), E = R'R''C(OH)] verläuft um so schlechter, je mehr Substituenten an den zu verbindenden C-Atomen sitzen.

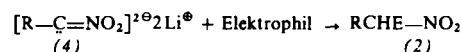
Wir fanden, daß sich diese Situation verbessern läßt: Zugabe von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.6 molar in *n*-Hexan) zu einer bei –90 °C^[2] gerührten Lösung eines Nitroalkans (10 mmol) in THF/HMPT (50 ml/10 ml) führt zu Dilithium-Derivaten (4) (mit R = C₂H₅ bis –30 °C stabil), deren C-Nucleophilie im Vergleich zu (1) drastisch erhöht ist. So erhält man das Addukt (2), R = (CH₃)₂CH, E = C₆H₅CO, durch

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. F. Lehr
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

[**] Teil der geplanten Dissertation von F. Lehr, Universität Gießen. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

aufeinanderfolgende Zugabe von einem Äquivalent Benzoesäuremethylester und 2.5 Äquivalenten HCl (in THF) zu (4), $R=(CH_3)_2CH$, bei $-90^\circ C$. In einem Kontrollexperiment mit dem mit einem Äquivalent Butyllithium erzeugten Nitronat (1), $M^+=Li^+$, bildet sich unter sonst gleichen Bedingungen kein Produkt (2).

Tabelle 1. α -Nitroester und -ketone, α -Nitro(phenylthio)alkane sowie β -Nitroalkohole als Produkte (2) [a] aus Nitronatdianion-Derivaten (4) und Carbonsäureestern, -anhydriden und -chloriden sowie Alkylhalogeniden, Aldehyden und Ketonen. Die Ausbeuten sind nicht optimiert. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-T-60-Instrument mit TMS als innerem Standard gemessen.



Nr.	R	Elektrophil [E in (2)]	Ausb. [%]	¹ H-NMR [b]
1	H	Dichylcarbonat [C ₂ H ₅ OCO]	65	5.1, s
2	C ₂ H ₅	Dimethylcarbonat [CH ₃ OCO]	55	4.9, t (7)
3	(CH ₃) ₂ CH	Chlorkohlensäure- methylester [CH ₃ OCO]	65	4.8, d (8)
4	n-C ₄ H ₉	Dimethylcarbonat [CH ₃ OCO]	65	5.0, t (8)
5	(CH ₃) ₂ CH	Acetanhydrid [CH ₃ CO]	30	4.8, d (8)
6	(CH ₃) ₂ CH	Buttersäure- methylester [n-C ₃ H ₇ CO]	60	4.8, d (9)
7	(CH ₃) ₂ CH	Isobuttersäure- methylester [(CH ₃) ₂ CH-CO]	75	5.0, d (8)
8	(CH ₃) ₂ CH	Methylbenzoat [C ₆ H ₅ CO]	75	5.7, d (8)
9	C ₆ H ₅ S	1-Brom-pentan [n-C ₅ H ₁₁]	70	5.3, t (7)
10	C ₆ H ₅ S	1-Iod-hexan [n-C ₆ H ₁₃]	75	5.3, t (7)
11	C ₂ H ₅	Benzaldehyd [C ₆ H ₅ CH(OH)]	80 [c]	4.4, dt (4/10)
12	C ₆ H ₅ S	Benzaldehyd [C ₆ H ₅ CH(OH)]	80 [c]	5.3, m
13	C ₂ H ₅	Aceton [(CH ₃) ₂ C(OH)]	40	4.3, dd (4/12)
14	C ₂ H ₅	Cyclohexanon [(CH ₂) ₅ C(OH)]	65	4.2, dd (4/10)
15	C ₂ H ₅	Benzophenon [(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)]	65	5.3, dd (4/11)

[a] Bei den bekannten Produkten (Nr. 1–4, 13, 14) stimmen die hier erhaltenen physikalischen Daten mit den Literaturangaben überein [1, 4].

[b] δ -Werte [ppm], Multiplizität und Kopplungskonstante [Hz] der α -Nitroprotonen.

[c] Diastereomergemische.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Beispiele zeigen: a) die zweifache Deprotonierung zu (4) gelingt mit zahlreichen Nitroalkanen (Nr. 1–4, 9)^[1]; b) die doppelt metallierten Nitroalkane (4) lassen sich mit Carbonsäure-Derivaten zu α -Nitrocarbonylverbindungen C-acylieren (Nr. 1–8); c) mit (4), $R=SC_6H_5$, gelingt die C-Alkylierung (Nr. 9 und 10); d) die auch über einfache Nitronate (1) unter Basenkatalyse, z. B. mit Aminoethanol^[1], mögliche Nitroaldolreaktion verläuft vor allem bei sterischer Behinderung mit (4) in besseren Ausbeuten (Nr. 11–15).

Eingegangen am 1. Juli 1976 [Z 486]

[1] Siehe Literaturzitate in: O. von Schickh, G. Apel, H. G. Padeken, H. H. Schwarz u. A. Segnitz in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. X/1; Thieme, Stuttgart 1971; H. Feuer in S. Patai:

The Chemistry of the Nitro- and Nitroso Groups, Teil 1 und 2. Wiley-Interscience, New York 1969/70.

[2] Bei höheren Temperaturen werden die Reaktionen sehr unübersichtlich: A. K. Hoffmann, A. M. Feldman u. E. Gelblum, J. Am. Chem. Soc. 86, 646 (1964); S. Wawzonek u. J. V. Kempf, J. Org. Chem. 38, 2763 (1973).

[3] a) Die doppelte Deprotonierung von 1-Aryl-2-nitroethanen verläuft anders; R. Henning, F. Lehr u. D. Seebach, Helv. Chim. Acta 59 (1976), im Druck; b) Nitro(phenylthio)methan ($n_D^{20}=1.5768$) stellten wir aus C₆H₅SCl und dem Na-Salz von Nitromethan her.

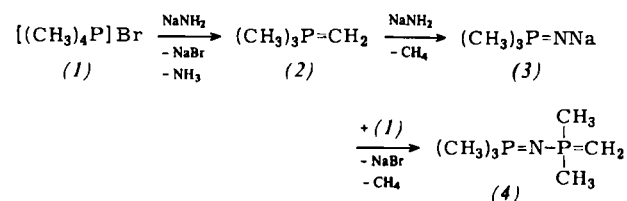
[4] W. Steinkopf, Justus Liebigs Ann. Chem. 434, 21 (1923).

Ein Methylen-di- λ^5 -phosphazen durch Amidspaltung von Tetramethylphosphoniumsalzen

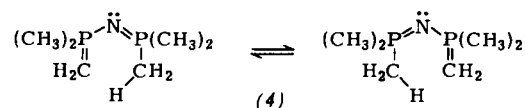
Von Hubert Schmidbaur und Hans-Joachim Füller^[*]

Zur Darstellung von salzfreiem Trimethyl(methylen)phosphoran (2) wurde die Dehydrohalogenierung von Tetramethylphosphoniumsalzen (1) mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran empfohlen^[1]. Bei der wiederholten Ausführung der Reaktion ergab sich jedoch nun, daß sie nicht frei von Nebenreaktionen ist und daß man bei geeigneter Variation der Bedingungen in hohen Ausbeuten das Methylen-di- λ^5 -phosphazen (4) erhält. Neben Ammoniak wird auch Methan entwickelt, das gaschromatographisch identifiziert werden konnte.

Wir vermuten, daß als Vorstufe das Imid^[2] (3) gebildet wird, da zumindest in zwei weiteren Fällen^[3] eine Abspaltung von Kohlenwasserstoffen aus Phosphoniumsalzen mit Alkalimetallamid beobachtet wurde. Das Anion dieser Vorstufe kann dann als starkes Nucleophil ein zweites Phosphoniumzentrum unter Methanabspaltung angreifen, wobei (4) entsteht. Wird nun nicht in der Siedehitze, sondern bei Raumtemperatur gearbeitet, so sind die Folgereaktionen (vermutlich aus Löslichkeitsgründen) schneller als die primäre Bildung von (2), so daß letzteres laufend verbraucht wird.



(4) ist eine schwachgelbe, hochreaktive Flüssigkeit, die beim Abkühlen gut kristallisiert. Aus den ¹H-, ¹³C- und ³¹P-Spektren geht hervor, daß es sich bei diesem Ylid um eine fluktuierende Verbindung handelt; bei höherer Temperatur sind die 17 H-, die 6 C- und die 2 P-Atome jeweils äquivalent! Erst beim starken Abkühlen können die unterschiedlichen Positionen im Molekül separiert werden. Für dieses Phänomen ist ein rascher Protonenplatzwechsel^[4] verantwortlich zu machen, der in (4) abgesehen von intermolekularen Vorgängen^[5] vor allem auch intramolekular verläuft. Der Protonenaustausch in (2) ist wesentlich langsamer.



Bei der Umsetzung mit Säuren oder ihren Ammoniumsalzen^[6] entstehen aus (4) die Bis(trimethylphosphoranyliden)-ammoniumsalze (5), die bisher nur schwer zugänglich waren^[2].

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. H.-J. Füller
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
Arcisstraße 21, 8000 München 2