

FRITZ KRÖHNKE und HANS HELMUT STEUERNAGEL¹⁾

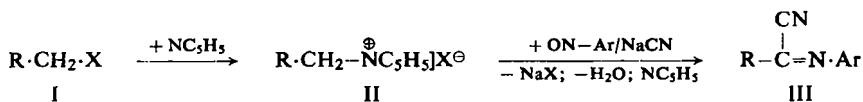
Cyanierte Anile und Nitrone aus aliphatischen und ar-aliphatischen Nitroverbindungen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 31. Juli 1962)

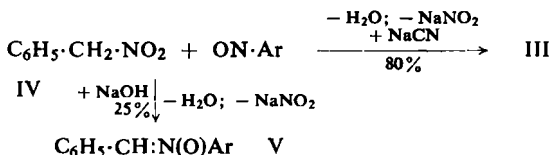
Wie aus methylenaktiven Pyridiniumsalzen kann man auch aus vergleichbaren aliphatischen und ar-aliphatischen Nitroverbindungen Nitrone und cyanierte Anile gewinnen.

Die Darstellung cyanierter Anile des Typus III gelingt in bestimmten Fällen²⁾ durch unmittelbare Einwirkung von Benzylhalogeniden (I) auf *p*-Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid in Alkohol bei 20°, vielfach jedoch vorteilhafter, wenn man die Methylengruppe durch Überführung von I in das Pyridiniumsalz II aktiviert³⁾:



R = (subst.) Phenyl; Ar = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2(p)$; X = Hal

Da auch die *Nitrogruppe* auf benachbartes Methylen aktivierend wirkt⁴⁾, in Ursache und Art ähnlich wie der Pyridiniumrest, haben wir *p*-Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid auch auf *Phenylnitromethan* (IV) einwirken lassen. In der Tat war die dabei zu beobachtende Farbänderung (grün → rot) und deren Geschwindigkeit ganz ähnlich wie bei der gleichen Reaktion mit II; das in einer Ausbeute von 80% d. Th. erhaltene Produkt war mit III identisch:



Es war danach nicht überraschend, daß aus Phenylnitromethan (IV) mit *Nitroso-dimethylanilin*/Natronlauge das *Nitron V* entstand.

Obgleich Nitrone mit Natriumcyanid glatt in cyanierte Anile (III) übergehen, nehmen wir auf Grund früherer Feststellungen²⁾ auch für die Reaktion IV → III an, daß in der Hauptsache nicht das Nitron V Zwischenprodukt ist, sondern vielmehr das „Aldol“ VI.

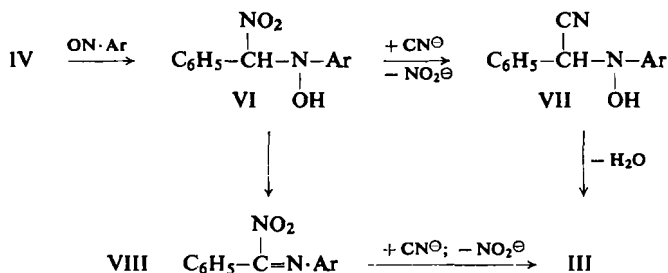
¹⁾ Aus der Diplomarb. von H. H. STEUERNAGEL, Univ. Gießen 1959.

²⁾ F. KRÖHNKE und G. KRÖHNKE, Chem. Ber. **91**, 1474 [1958].

³⁾ F. KRÖHNKE, a) Chem. Ber. **80**, 298 [1947]; b) Angew. Chem. **65**, 605 [1953].

⁴⁾ F. HENRICH, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2103 [1898]; **32**, 668 [1899]; S. HÜNIG und G. PFEIL-STÖCKER, Liebigs Ann. Chem. **598**, 105 [1956].

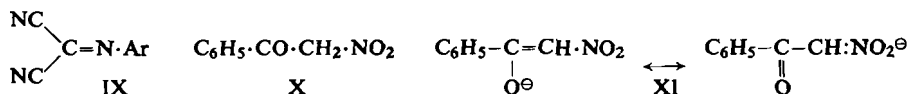
In einer S_N2 -Reaktion wird die Nitrogruppe in VI gegen den Cyan-Rest ausgetauscht; das mag *vor* der Wasserabspaltung erfolgen (VI→VII→III) oder danach (VI→VIII→III). Jedenfalls wird die Nitrogruppe erst *nach* der Addition des Nitroso-



aryls abgespalten, denn Alkalicyanid allein vermag aus Phenylnitromethan und aus primären, aliphatischen Nitroverbindungen die Nitrogruppe selbst in heißem Alkohol nicht zu verdrängen. Phenylnitromethan wird ja über *aci*-Phenylnitroacetonitrilnatrium, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})=\text{NOONa}$, dargestellt, aus dem durch Kochen in ätherischer Lösung die Cyan-Gruppe abgespalten wird⁵⁾.

Die Umsetzung rein aliphatischer, primärer Nitroparaffine mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid erfolgt rascher als die von Phenylnitromethan und unter erheblicher Selbsterwärmung. Nitroäthan und -propan reagieren in unübersichtlicher Weise ohne Bildung definierter Produkte. Aber auch die Reaktion mit Nitromethan ist weniger einfach als die mit Phenylnitromethan. Das dem „Aldol“ VII (jedoch H statt C_6H_5) entsprechende Primärprodukt reagiert nämlich überraschenderweise spontan mit je einem weiteren Mol. Nitrosodimethylanilin und Natriumcyanid quantitativ zu Mesoxalsäuredinitril-[*p*-dimethylamino-anil] (IX), einer auch auf anderen Wegen zugänglichen⁶⁾, sehr bildungsfreudigen Substanz. Dabei muß also ein Mol. Nitrosodimethylanilin zur Hydroxylamin-Stufe reduziert werden.

Auffallenderweise ließ sich ω -Nitro-acetophenon (X) selbst in warmer, alkoholischer Lösung nicht mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid umsetzen; es liegt offenbar als enolisiertes Anion (XI) vor und verfügt daher gar nicht über eine aktive Methylengruppe bzw. nucleophiles Carbanion.

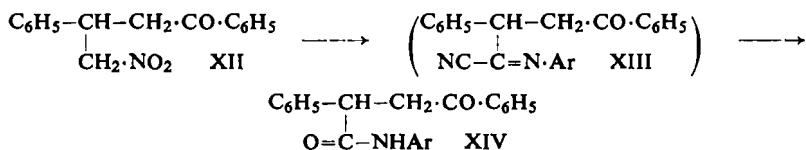


Man kann also hier wie in anderen Fällen die Nucleophilie einer Methylengruppe nicht beliebig durch elektronenanziehende, nachbarständige Substituenten steigern.

⁵⁾ L. GATTERMANN und H. WIELAND, Die Praxis des organ. Chemikers, 36. Aufl. S. 222, Verlag Walter de Gruyter 1959.

⁶⁾ Mit Nitrosodimethylanilin aus Malodinitril: F. SACHS, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 964 [1900]; aus Methylen-bis-pyridiniumbromid: F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 83, 53, 59 [1950]; aus Cyanmethyl-pyridiniumbromid: derselbe, ebenda S. 59.

Aus β -Phenyl- γ -nitro-butyrophenon (XII) entsteht mit Nitrosodimethylanilin/Natriumcyanid nicht das cyanierte Anil (XIII); sondern dessen Hydrolysenprodukt, das Säureanilid XIV,



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Phenylnitromethan und *p*-Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid: 0.137 g Phenylnitromethan (1 mMol) werden, in 1 ccm Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 0.10 g NaCN (2 mMol) in 0.5 ccm Wasser rasch auf 70° erwärmt; nach Zugabe von 0.20 g *p*-Nitroso-dimethylanilin (1.3 mMol) in 1.5 ccm Aceton beläßt man 45 Min. bei 70°. Nun wird mit 3 ccm Wasser vorsichtig verdünnt und 30 Min. in Eis gestellt: 0.205 g orangebraunes Rohprodukt (82% d. Th.), das aus 2–3 ccm Äthanol orangefarbene Nadeln vom Schmp. 91° bildet; der Misch-Schmp. mit Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil]⁷⁾ (III, R = C₆H₅) liegt bei 91°.

C₁₆H₁₅N₃ (249.3) Ber. N 16.85 Gef. N 16.93

Das Filtrat wird zur Trockne gedampft und mit halbkonz. Salzsäure angesäuert: Stickoxyd entweicht! (Nitrit-Nachweis).

Phenylnitromethan und *p*-Nitroso-dimethylanilin/Natronlauge: 0.5 ccm Phenylnitromethan in 3 ccm Äthanol werden mit 0.15 g *p*-Nitroso-dimethylanilin (1 mMol) in 3 ccm Aceton und 3 ccm 2*n* NaOH auf 50° kurz erwärmt und dann bei Raumtemperatur stengelassen.

Nach 15–20 Min. verdünnt man die inzwischen braune Lösung vorsichtig unter Anreiben mit 2 ccm *n*NaOH und saugt nach weiteren 20 Min. 60 mg (25% d. Th.) gelbe Prismen ab, die, aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, bei 143–144° schmelzen. Es handelt sich um Benzaldehyd-[*p*-dimethylamino-phenylnitron] (V), denn mit einer authent. Vergleichsprobe⁸⁾ ist keine Schmp.-Erniedrigung festzustellen.

C₁₅H₁₆N₂O (240.3) Ber. N 11.65 Gef. N 11.92, 11.84

Die äthanol. Lösung des Nitrons wurde bei Zugabe von Natriumcyanidlösung schon bei Raumtemperatur nach kurzer Zeit blutrot unter Bildung von Benzoylcyanid-[*p*-dimethylamino-anil] (III, R = C₆H₅).

Nitromethan und *p*-Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid: 1.83 g Nitromethan (30 mMol) in 20 ccm Äthanol werden mit 1.50 g Natriumcyanid (30 mMol) in 5 ccm Wasser bei etwa 5° mit der kalten Lösung von 1.50 g *p*-Nitroso-dimethylanilin (10 mMol) in 10 ccm Aceton versetzt; man gibt dann 20 ccm Wasser hinzu, nach 30 Sek. weitere 20 ccm Wasser. Nach 2 Min. wird mit 20 ccm Wasser bedeckt und über Nacht im Eisschrank stengelassen: 0.962 g (98% d. Th., bez. auf Nitrosodimethylanilin) rotbraune Nadeln, die aus Aceton/Wasser bei 167°, manchmal auch nur 160° schmelzen; sie bilden gelegentlich auch Blättchen.

Es handelt sich um Mesoxalsäuredinitril-[*p*-dimethylamino-anil]⁶⁾ (IX), das mit einer Vergleichsprobe aus Malodinitril⁶⁾ keine Schmp.-Erniedrigung ergibt.

C₁₁H₁₀N₄ (198.2) Ber. C 66.65 H 5.08 N 28.27 Gef. C 66.3 H 5.1 N 27.8

⁷⁾ F. SACHS und E. BRY, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 118 [1901].

⁸⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2583 [1938].

β-Phenyl-*γ*-nitro-butyrophenon (XII) und *p*-Nitroso-dimethylanilin/Natriumcyanid: 0.81 g (3 mMol) XII⁹⁾ werden in 10 ccm Äthanol heiß gelöst, rasch abgekühlt und in eine Mischung aus 0.50 g *p*-Nitroso-dimethylanilin in 10 ccm Äthanol und 0.3 g Natriumcyanid in 3 ccm Wasser gegossen. Nach 15 Min. ist die Farbe der Lösung bereits orangebraun. Nach 1 Stde. wird vorsichtig mit Wasser gefällt; das Rohprodukt, 0.36 g (32% d. Th.), wird in 5 ccm Benzol mit Tierkohle entfärbt und mit Petroläther wieder ausgefällt. Bei weiterem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser erhält man farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 190°, nach der Analyse *α*-Phenyl-*β*-benzoyl-propionsäure-[*p*-dimethylamino-anilid] (XIV).

C₂₄H₂₄N₂O₂ (372.4) Ber. C 77.44 H 6.49 N 7.52 O 8.59

Gef. C 77.1 H 6.3 N 7.6 O 8.98

Leicht löslich in Aceton und Benzol, etwas schwerer in Äthanol, fast nicht in Petroläther; unlöslich in Wasser. Die Mutterlauge wurde zur Trockne gedampft. Beim Ansäuern entwickelten sich aus dem entstandenen Nitrit reichlich Stickoxyde.

⁹⁾ P. E. KOHLER, J. Amer. chem. Soc. 46, 509 [1924].