

Margareta Ruse, Erika Hamburg und Marianna Petri

Einwirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate, V<sup>1)</sup>

## Notiz zur Kondensation der Phenylbrenztraubensäuren mit primären aromatischen Aminen

Aus dem Organischen Laboratorium der Chemischen Fakultät der Universität Babeş-Bolyai, Cluj (Klausenburg), Rumänien

(Eingegangen am 21. April 1970)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen<sup>2,3)</sup> zur Einwirkung von *p*-Nitroso- bzw. *p*-Amino-dimethylanilin auf Brenztraubensäure und ihre Derivate berichten wir hier über die Kondensation einiger substituierter Aniline (mit  $\pm$ M- bzw.  $-$ M-Substituenten) mit Phenylbrenztraubensäure, *o*-Nitro- und *o*-Chlor-phenylbrenztraubensäure. Deren Umsetzung mit *p*-Aminophenol in annähernd gesättigter alkoholischer Lösung bei Raumtemperatur führte lediglich zur Bildung der entsprechenden *p*-Hydroxy-anilinium-Salze, die so leicht zu isolieren sind, daß nähere experimentelle Beschreibung sich erübrigt. Salzsäure zerlegt die Salze in die Komponenten. Bei dem schwächer basischen *m*-Nitrilanilin ( $K = 0.56 \cdot 10^{-14}$ ; *p*-Aminophenol:  $K = 6.6 \cdot 10^{-9}$ ) blieb diese Salzbildung aus; selbst in siedendem Alkohol erfolgte auch keine andersartige Reaktion.

Dagegen führte enttägliches Erhitzen beider Komponenten (Phenylbrenztraubensäure und *m*-Nitrilanilin) im Molverhältnis 1 : 1 auf 130° zu CO<sub>2</sub> und einer gelben, gegen Säuren und Alkalien beständigen Verbindung **1a**, deren Konstitution als 3-[*m*-Nitro-anilino]-4-phenyl-1-[*m*-nitro-phenyl]-5-benzyl- $\Delta^3$ -pyrrolinon-(2) außer durch die Elementaranalyse wie folgt abgeleitet wurde:

Borsche<sup>4)</sup> hat durch Dreikomponenten-Kondensation aus Phenylbrenztraubensäure, *m*-Nitrilanilin und Benzaldehyd das **1a** strukturell nahestehende Pyrrolinon-Derivat **2** synthetisiert. In dessen IR-Spektrum finden wir charakteristische Banden bei 1690, 1628 und 3240/cm. **1a** hat im IR ebenfalls die Banden bei 1690 (Lactam-CO) und bei 1630/cm (C=C); statt der Bande von **2** bei 3240/cm (dem Enol-Hydroxyl zuzuordnen) zeigt **1a** eine stark ausgeprägte Absorption bei 3380/cm, die wir der Enamin-NH-Gruppe zuordnen.

Diese spektroskopische Beweisführung wird durch Ergebnisse von Substitutionsreaktionen ergänzt: Brom in Chloroform/Eisessig führte **1a** in das Monobrom-Derivat **3** über, unter Bromierung in der Allylstellung, wie bereits für ähnliche Pyrrolinone beschrieben<sup>5)</sup>. Im IR-Spektrum von **3** treten, wie bei **1a**, die Banden bei 1630 und 3380/cm auf, dazu zwei weitere bei 2850 und 2920/cm.

Salpetrige Säure führte **1a**, wie nach seiner Konstitution zu erwarten, in das *N*-Nitroso-Derivat **4** über, dessen IR-Spektrum (insbesondere durch das Fehlen der NH-Bande!) mit den angenommenen Strukturen in Einklang steht.

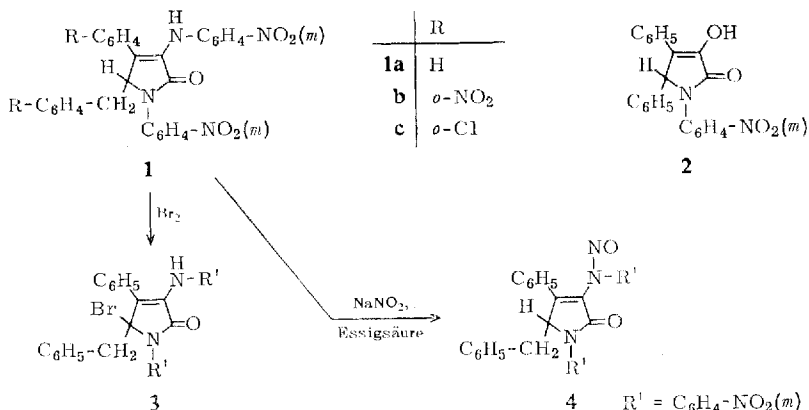
<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: M. Ionescu, M. Ruse und M. Mărie, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Cluj 1, 95 (1968).

<sup>2)</sup> I. Tănăsescu und M. Ruse, Chem. Ber. 92, 1265 (1959).

<sup>3)</sup> I. Tănăsescu und M. Ruse, Chem. Ber. 96, 1762 (1963).

<sup>4)</sup> W. Borsche, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 4072 (1909).

<sup>5)</sup> A. Silberg, C. Anghel und A. Popescu, Rev. Roumain Chim. 11, 267 (1966).



Weiterhin zeigte sich, daß die Umsetzung von *o*-Nitro- sowie *o*-Chlor-phenylbrenztraubensäure mit *m*-Nitranilin bei 150° der geschilderten, zu **1a** führenden Cyclokondensation analog verläuft; die IR-Spektren der gebildeten Pyrrolinone **1b** und **1c** ähneln in den wesentlichen Banden demjenigen von **1a**.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmp. sind unkorrigiert, die IR-Spektren wurden mit dem Doppelstrahl-Spektrophotometer UR 10, Carl Zeiss-Jena, in KBr aufgenommen.

**3-[*m*-Nitro-anilino]-4-phenyl-1-[*m*-nitro-phenyl]-5-benzyl-Δ<sup>3</sup>-pyrrolinon-(2) (1a):** Man digeriert 1.64 g (10 mMol) Phenylbrenztraubensäure in 1.38 g (10 mMol) *m*-Nitranilin, erhitzt das Gemisch im verschlossenen Rohr 24 Stdn. auf 130°, verrührt mit wenigen ccm warmen Äthanol, saugt warm ab und erhält aus Eisessig gelbe Kristalle vom Schmp. 218° in 30proz. Ausb.

$\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$  (506.5) Ber. C 68.76 H 4.38 N 11.06

Gef. C 69.01 H 4.55 N 11.10 Mol.-Gew. 480 (nach Rast)

**5-Brom-3-[*m*-nitro-anilino]-4-phenyl-1-[*m*-nitro-phenyl]-5-benzyl-Δ<sup>3</sup>-pyrrolinon-(2) (3):** 800 mg Br<sub>2</sub> (5 mMol) in 5 ccm Chloroform tropft man zur gerührten Lösung von 2.5 g (5 mMol) **1a** in 20 ccm CHCl<sub>3</sub> und 5 ccm Eisessig, engt nach einigen Stdn. i. Vak. ein und kristallisiert aus Eisessig um. Schmp. 198°, Ausb. 60%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BrN}_4\text{O}_5$  (585.4) Ber. N 9.57 Gef. N 9.80

**3-[*N*-Nitroso-*m*-nitro-anilino]-4-phenyl-1-[*m*-nitro-phenyl]-5-benzyl-Δ<sup>3</sup>-pyrrolinon-(2) (4):** Der Lösung von 2.53 g (5 mMol) **1a** in Essigsäure läßt man unter Rühren bei 0° eine Lösung von 0.34 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser zutropfen. Nach 1–2 Stdn. saugt man ab. Hellgelbe Mikrokristalle aus Äthanol, Schmp. 164°, Ausb. 64%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_6$  (535.5) Ber. N 13.08 Gef. N 12.81

**3-[*m*-Nitro-anilino]-1-[*m*-nitro-phenyl]-4-[*o*-nitro-phenyl]-5-[*o*-nitro-benzyl]-Δ<sup>3</sup>-pyrrolinon-(2) (1b):** 1.04 g (5 mMol) *o*-Nitro-phenylbrenztraubensäure und 0.69 g (5 mMol) *m*-Nitranilin werden im geschlossenen Rohr 24 Stdn. auf 150° gehalten. Das Reaktionsprodukt wird mehrere Minuten mit Eisessig gekocht und warm abfiltriert. Schmp. 255° (Zers.). Ausb. 50%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_9$  (596.5) Ber. C 58.39 H 3.38 N 14.09 Gef. C 58.44 H 3.40 N 14.43

**3-[*m*-Nitro-anilino]-4-[*o*-chlor-phenyl]-1-[*m*-nitro-phenyl]-5-[*o*-chlor-benzyl]-Δ<sup>3</sup>-pyrrolinon-(2) (1c)** wird analog **1b** aus 0.96 g (5 mMol) *o*-Chlor-phenylbrenztraubensäure und 0.69 g (5 mMol) *m*-Nitranilin erhalten. Schmp. 204° aus Eisessig. Ausb. 53%.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_5$  (575.4) Ber. N 9.74 Gef. N 10.08

[143/70]