

Udo Kraatz¹⁾, Wilfried Hasenbrink²⁾, Heinrich Wamhoff und Friedhelm Korte

Zur Synthese von substituierten Buten-(2)-oliden-(4.1) und 3-Amino-1-methyl- Δ^3 -pyrrolon-(2)³⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 4. November 1970)

α -Azido- γ -lactone (**2a—c**) eliminieren in Äthanol mit katalytischen Mengen Natriumäthylat Stickstoff und lagern sich in die 2-Amino-buten-(2)-olide-(4.1) **5a—c** um. Entsprechend entsteht aus 3-Azido-1-methyl-pyrrolidon-(2) (**7d**) das 3-Amino-1-methyl- Δ^3 -pyrrolon-(2) (**8d**). Das α -Benzylidenamino- γ -lacton **11a** lagert unter diesen Bedingungen in das 2-Benzylamino-buten-(2)-olid-(4.1) **14** um.

On the Synthesis of Substituted 2-Buten-4-olides and 3-Amino-1-methyl-3-pyrrolin-2-one³⁾

α -Azido- γ -lactones (**2a—c**) in ethanol eliminate with catalytic amounts of sodium ethoxide 1 mole of nitrogen and rearrange to yield 2-amino-2-buten-4-olides (**5a—c**). Analogously, 3-azido-1-methyl-2-pyrrolidone (**7d**) is converted into 3-amino-1-methyl-3-pyrrolin-2-one (**8d**). Under these conditions α -benzylidenamino- γ -lactone **11a** undergoes rearrangement to give 2-benzylamino-2-buten-4-olide **14**.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Umlagerung in α -Stellung elektrophil substituierter Lactone^{3–7)} haben wir α -Azido- und α -Benzylidenamino- γ -lactone dargestellt und ihr Verhalten unter den Bedingungen der Acyllacton-Umlagerung studiert.

A. α -Azido- γ -lactone, - γ -, - δ - und - ϵ -lactame

α -Azido- γ -lactone erhält man, ähnlich α -Azido-carbonylverbindungen⁸⁾, durch Umsetzung von α -Brom-lactonen^{9–11)} mit Natriumazid in Äthanol.

¹⁾ Aus der Dissertation U. Kraatz, Universität Bonn 1970.

²⁾ Aus der Diplomarbeit W. Hasenbrink, Universität Bonn 1970.

³⁾ Gilt als XLVIII. Mitteil. der Reihe: Acyllacton-Umlagerung; XLVII. Mitteil.: U. Kraatz, H. Wamhoff und F. Korte, Liebigs Ann. Chem. **744**, 33 (1971).

⁴⁾ F. Korte und K. Trautner, Chem. Ber. **95**, 281 (1962).

⁵⁾ F. Korte und H. Wamhoff, Chem. Ber. **97**, 1970 (1964).

⁶⁾ F. Korte und H. Röchling, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 2099; K. H. Büchel, H. Röchling und F. Korte, Liebigs Ann. Chem. **685**, 10 (1965).

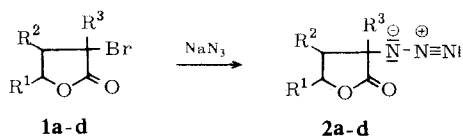
⁷⁾ F. Korte, H. Dürbeck und G. Weisgerber, Chem. Ber. **100**, 1305 (1967).

⁸⁾ C. Grundmann in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band 10/3, S. 832, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

⁹⁾ Dow Chemical Co. (Erf. E. C. Britton und J. C. Vander Weele) US-Pat. 2.530.348 (1950), C. A. **45**, 2969 (1951).

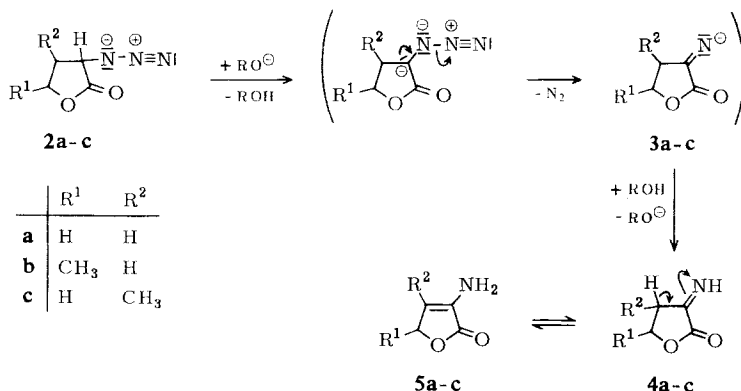
¹⁰⁾ J. Livak, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2218 (1945).

¹¹⁾ H. Pleninger, Chem. Ber. **83**, 265 (1950).



1, 2	R ¹	R ²	R ³
a ³³⁾	H	H	H
b	CH ₃	H	H
c	H	CH ₃	H
d	H	H	CH ₃

Während Alkylazide in basischem Medium relativ stabil sind, spalten α -Azido-lactone **2a–c** in Äthanol/Natriumäthylat 1 Molekel Stickstoff ab, und man erhält 2-Amino-buten-(2)-olide-(4.1)¹²⁾ (**5a–c**). Wie bei offenkettigen α -Azido-carbonylverbindungen wird primär das α -ständige Proton¹³⁾ abgespalten; unter Eliminierung von Stickstoff bildet sich die Zwischenstufe **3a–c**, die zum Imin **4a–c** reprotoniert wird, welches rasch zum stabilen 2-Amino-buten-(2)-olid-(4.1)-System **5a–c** tautomerisiert. Befindet sich an dem Kohlenstoffatom, welches die Azidogruppe trägt, kein Proton, wie z. B. beim α -Azido- α -methyl- γ -butyrolacton (**2d**), so bleibt der Zerfall aus^{14, 15)}.



Die Stickstoff-Eliminierung der α -Azido- γ -lactone läßt sich auch photochemisch^{16–18)} durchführen. 12stündiges Bestrahlen (Pyrex-Apparatur; Lösungsmittel Methanol) von **2c** liefert das Butenolid **5c** in 20% Ausbeute.

Um die Übertragbarkeit dieser Fragmentierung auf andere Ringsysteme zu prüfen, wurden die α -Azido-lactame **7a–d** wie oben aus den α -Brom-lactamen^{5, 19–21)} **6a–d** mit Natriumazid dargestellt.

¹²⁾ H. Galantay, H. Engel, A. Szabo und J. Fried, J. org. Chemistry **29**, 3560 (1964).

¹³⁾ Siehe J. H. Boyer, Chem. Rev. **54**, 31 (1954), und dort zitierte Literatur.

¹⁴⁾ M. O. Forster und H. E. Fierz, J. chem. Soc. [London] **1907**, 867.

¹⁵⁾ M. O. Forster und F. M. v. Geldern, J. chem. Soc. [London] **1911**, 239.

¹⁶⁾ D. H. R. Barton und L. R. Morgan jr., J. chem. Soc. [London] **1962**, 622.

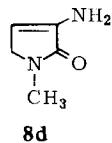
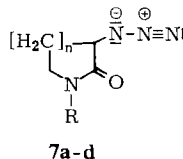
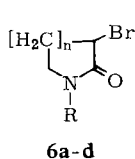
¹⁷⁾ R. A. Abramovitch und B. A. Davies, Chem. Rev. **64**, 149 (1964).

¹⁸⁾ R. M. Moriarty und M. Rahman, Tetrahedron [London] **21**, 2877 (1965); J. Amer. chem. Soc. **87**, 2519 (1965).

¹⁹⁾ R. J. Wineman, T. Hsu und C. E. Anagnostopoulos, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6233 (1958).

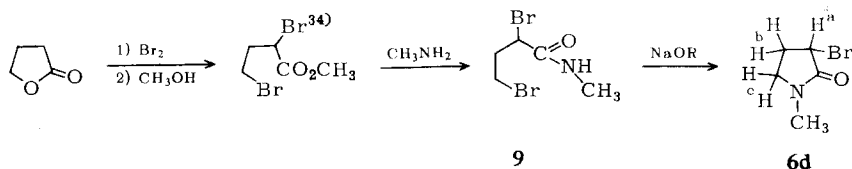
²⁰⁾ Fujisawa Pharm. Co. Ltd. (Erf. K. Kariyone) Japan.-Pat. 6835 (1962), C. A. **58** 13917 (1963).

²¹⁾ M. Bremer und H. R. Riekenbacher, Helv. chim. Acta **41**, 181 (1958).



6, 7	n	R
a	1	H
b	2	H
c	3	H
d	1	CH ₃

3-Brom-1-methyl-pyrrolidon-(2) (**6d**) wurde durch alkalischen Ringschluß^{5,22,23}) des 2.4-Dibrom-buttersäure-methylamids (**9**) auf folgendem Wege erhalten:



Versuche, **6d** durch direkte Bromierung von *N*-Methyl-pyrrolidon-(2)²⁴) zu gewinnen, blieben erfolglos. **6d** unterscheidet sich von dem früher beschriebenen Produkt²⁵) (Schmp. 136—137°) und wird durch spektroskopische Daten sowie durch Folgeprodukte strukturell gestützt.

Natriumäthylat in Äthanol entbindet auch aus den α -Azido-lactamen **7a-d** 1 Molekel Stickstoff, jedoch gelang nur im Falle **7d** \rightarrow **8d** die Isolierung eines definierten Produktes (50%).

Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten (siehe Tab. 1—3). Bei den Butenoliden **5a-c** lassen sich im IR-Spektrum die konjugierte C=C-Doppelbindung bei 1670 bis 1690/cm und die δ_{NH_2} bei 1580—1590/cm durch Schütteln mit D₂O eindeutig unterscheiden.

Tab. 1. IR- (cm⁻¹) und NMR-Daten (τ -Werte (*J* in Hz)) der α -Azido-lactone **2a-d**

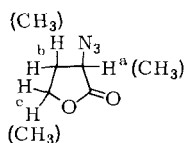
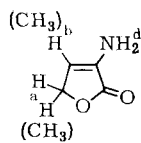
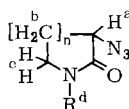
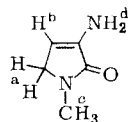
Subst.	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{N_3}	H ^{a+c}	H ^b	CH ₃
2a	1780	2110	~5.5	7.3	—
2b	1770	2105	~5.5	~7.7	8.62 8.55 (6.5)
2c	1780	2105	~6.0	~7.7	8.80 (6.5)
2d	1770	2100	5.70 (7)	7.73 (7)	8.40

²²) A. W. D. Avison und A. L. Morrison, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1474.

²³) H. Wamhoff und F. Korte, Chem. Ber. **100**, 2122 (1967).

²⁴) L. Smith und I. Merits, Kgl. Fysiog. Sällskap (Lund) Förh. **23**, 88 (1953), C. A. **49**, 15857 (1955).

²⁵) L. Smith, I. Merits und B. Norlöv, Kgl. Fysiog. Sällskap (Lund) Förh. **23**, 51 (1953), C. A. **49**, 15864 (1955).

**2a-d****5a-d****7a-d****8d**Tab. 2. IR- und NMR-Daten der α -Azido-lactame **7a-d**

Subst.	ν_{NH}	ν_{N_3}	$\nu_{\text{C=O}}$	H ^a	H ^b	H ^c	R ^d
7a	3435	2105	1705	5.80 (8.2)	~7.8	~6.65	2.3
7b	3400	2105	1670	~6.0	~8.1	~6.7	2.45
7c	3410	2105	1670	~5.9	~8.1	~6.8	2.50
7d	—	2105	1690	5.83 (8.2)	~8.0	6.65	7.15

Tab. 3. IR- und NMR-Daten der Butenolide **5a-c** und des Pyrrolons **8d**

Subst.	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	δ_{NH_2}	H ^a	H ^b	H ^d	CH ₃ ^c
5a	3500 3400	1745	1670	1590	5.23 d (2.5)	3.95 t (2.5)	6.1	—
5b	3490 3390	1750	1670	1580	5.00 m ^a)	4.05 d (2.5)	5.90	—
5c	3470 3380	1755	1690	1590	5.42 s	8.10 s	6.58	—
8d	3480 3380	1680	1655	1580	6.25 d (2.5)	4.55 t (2.5)	6.10	6.95

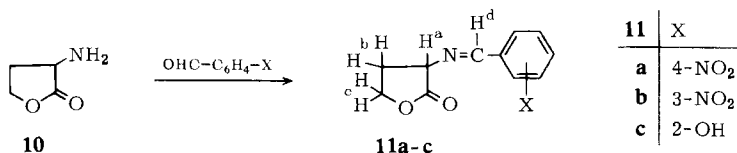
a) $J_{\text{Ha/Hb}} = 2.5 \text{ Hz}$; $J_{\text{Ha/CH}_3^a} = 6.5 \text{ Hz}$.

Ähnlich früheren Beobachtungen an α -Isonitrilo- und α -Isocyanato- γ -lactonen³⁾ findet man in den NMR-Spektren der Lactone **2a-d** linienreiche Multipletts der Ringprotonen H^a + CH₂^c sowie CH₂^b. Die Methylsignale bei **2c** und **b** erscheinen jeweils als Dublett. Im Falle von **2b** weisen zwei Dubletts ($J = 6.5 \text{ Hz}$) bei τ 8.55 und 8.62, deren Intensität ungefähr gleich ist, auf ein Gemisch von Diastereomeren. Bei den α -Azido-lactamen **7a-d** werden die dem Stickstoff benachbarten Protonen weniger stark entschirmt als bei den entsprechenden Lactonen. Im Falle der 5-gliedrigen Lactame **7a, d** beobachtet man für das α -Proton H^a ein Triplett, während bei **7b, c** (6- und 7-Ring) für H^a nur ein breiter, unspezifischer Signalberg aufgefunden wird.

Bei den in 3-Stellung unsubstituierten Butenoliden **5a, b** und dem *N*-Methyl-pyrrolon **8d** beobachtet man ein vermutlich durch Kopplung stark verbreitertes NH₂-Signal, während das in 3-Stellung methylsubstituierte Butenolid **5c** ein scharfes NH-Signal liefert.

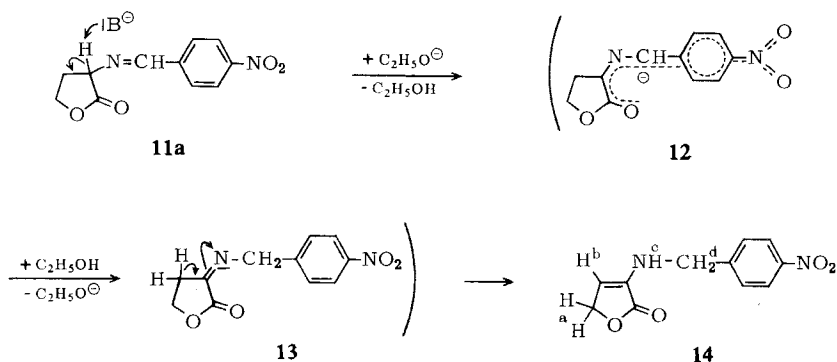
B. α -Benzylidenamino- γ -lactone

Im aromatischen Rest substituierte α -Benzylidenamino- γ -lactone (**11a-c**) bilden sich durch Kondensation des instabilen α -Amino- γ -butyrolactons^{11,26-28)} **10** mit aromatischen Aldehyden.

Tab. 4. IR- (cm⁻¹) und NMR-Daten (τ-Werte) von **11a–c**

Subst.	νC=O	νC=N	H ^{a+c}	H ^b	H ^d	H ^{ar}
11a	1780	1640	5.5	7.3	1.55	1.9
11b	1755	1640	5.5	7.3	1.46	1.9
11c	1775	1628	5.6	7.3	1.40	2.9

Mit Natriumäthylat in Äthanol erhält man aus **11a** unter Isomerisierung das 2-[4-Nitro-benzylamino]-buten-(2)-olid-(4.1) (**14**). Ähnliche Umlagerungen wurden bereits früher an anderen heterocyclischen Ringsystemen beobachtet²⁹. Dabei werden folgende Stufen^{30–32} durchlaufen:



Auf die anionische Zwischenstufe **12** geht vermutlich die zu Anfangs der Reaktion beobachtete intensive Blaufärbung zurück, die alsbald über Rotviolett in Hellrot umschlägt. Letzter Reaktionsschritt dürfte eine tautomere Umlagerung des Imino-Derivates **13** zum stabilen Buten-(2)-olid-(4.1)-System darstellen.

Im IR-Spektrum zeigt **14** folgende charakteristische Banden: ν_{NH} 3420, ν_{C=O} 1750 und ν_{C=C} 1660/cm. Wie bei den Butenoliden **5a** und bei **8d** werden die Signale der Methylenprotonen CH₂^a durch das vicinale Vinylproton H^b zu einem Dublett bei τ 5.23 aufgespalten (*J* = 2.1 Hz), während H^b ein Triplett bei τ 4.45 zeigt. Die Benzylprotonen CH₂^d liefern ein schwach verbreitertes Singulett bei τ 5.56, und die Aromatenprotonen zeigen als AA'XX'-System zwei Dubletts bei τ 1.78 und 2.50 (*J* = 8.5 Hz).

²⁶⁾ H. Snyder, J. H. Andreen, G. W. Cannon und C. F. Peters, J. Amer. chem. Soc. **64**, 2082 (1942).

²⁷⁾ J. Livak, J. Amer. chem. Soc. **67**, 2218 (1945).

²⁸⁾ R. Sudo, Nippon Kagaku Zasshi **79**, 81 (1958), C. A. **54**, 5448 (1960).

²⁹⁾ N. K. Kochetkov, Österr. Chemiker-Ztg. **62**, 276 (1961).

³⁰⁾ S. K. Hsu, C. K. Ingold und C. L. Wilson, J. chem. Soc. [London] **1935**, 1778.

³¹⁾ S. D. Brewer und R. M. Herbst, J. org. Chemistry **6**, 847 (1941).

³²⁾ F. G. Badder und S. A. M. Sherif, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4292.

U. K. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Doktoranden-Stipendium. Dem *Landesamt für Forschung von Rheinland-Westfalen* danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche

Für die spektroskopischen Untersuchungen dienten folgende Geräte: UV (CH₃OH): Beckman-DK-2-Spektrophotometer; IR (CHCl₃): Perkin-Elmer 221-Spektrophotometer; NMR (CDCl₃): Varian A-60-Spektrometer, TMS τ 10 (*J* in Hz). — Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium *A. Bernhardt*, Elbach/Engelskirchen, ausgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der α -Brom- γ -butyrolactone 1a—d: Zu 1 Mol γ -Lacton und 5 ccm Phosphortribromid werden bei 130° 1 Mol Brom unter Rühren so zugetropft, daß die Temp. auf ca. 130° bleibt. Die Reaktion ist schwach exotherm. Dann heizt man noch 4 Std. auf 150° und destilliert das dunkle Öl im Wasserstrahl-Vakuum. Die Ausbb. betragen durchweg 80%.

Tab. 5. Dargestellte α -Brom- γ -butyrolactone 1a—d

Substanz	Sdp. ₁₂	n_D^{20} n_D^{25}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Ber. Gef. Br
α -Brom- γ -butyrolacton 1a	145°	1.5102 1.5094 ¹⁰⁾		
α -Brom- γ -methyl- γ -butyrolacton 1b	135°	1.4954 1.4905 ⁹⁾		
α -Brom- β -methyl- γ -butyrolacton 1c	137°	1.4890	C ₅ H ₇ BrO ₂ (179.0)	44.65 44.53
α -Brom- α -methyl- γ -butyrolacton 1d	115°	1.5078	C ₅ H ₇ BrO ₂ (179.0)	44.65 44.52

Tab. 6. IR- (cm⁻¹) und NMR-Daten (τ -Werte) der Bromlactone 1a—d

Substanz	$\nu_{C=O}$	H ^{a+c}	H ^b	CH ₃	
1a	1790	5.5	7.2	—	
1b	1785	5.3	7.5	8.55/8.51 *) (<i>J</i> = 6.5 Hz)	
1c	1785	5.7	7.3	8.78/8.82 *) (<i>J</i> = 6.5 Hz)	
1d	1780	5.6	7.3	8.05	

*) Diastereomeren-Gemisch mit je einem Methyl-Dublett.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Azide 2a—d und 7a—d: 1 Mol α -Brom- γ -butyrolacton 1a—d bzw. α -Brom- γ -butyrolactam 6a—d werden mit 2 Mol Natriumazid 40 bzw. 16 Std. in Äthanol bei 80° gerührt. Man filtriert vom ausgefallenen Natriumbromid und überschüss. Natriumazid ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und mit Wasser geschüttelt. Nach Trocknen und Abdampfen wird destilliert oder kristallisiert. Ausbb. 80—85%.

Tab. 7. Dargestellte α -Azido- γ -lactone **2a–d** und - γ -, - δ - und - ϵ -lactame **7a–d**

Substanz		Sdp./Torr (Schmp.)	n_D^{20}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. C Gef.	Analyse H N	
α -Azido- γ -butyrolacton	2a	72°/0.1	1.4798 1.4827 ³³⁾				
α -Azido- γ -methyl- γ -butyrolacton	2b	70°/0.1	1.4675	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂ (141.1)	42.55 42.74	5.00 5.10	29.78 29.65
α -Azido- β -methyl- γ -butyrolacton	2c	70°/0.1	1.4720	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂ (141.1)	42.55 42.78	5.00 5.05	29.78 29.51
α -Azido- α -methyl- γ -butyrolacton	2d	110°/10	1.4723	C ₅ H ₇ N ₃ O ₂ (141.1)			29.78 29.64
α -Azido- γ -butyrolactam	7a	(70–72°)		C ₄ H ₆ N ₄ O (126.1)	38.09 37.95	4.80 4.73	44.43 44.43
α -Azido- δ -valerolactam	7b	(78°)		C ₅ H ₈ N ₄ O (140.1)	42.85 42.88	5.75 5.83	39.98 40.16
α -Azido- ϵ -caprolactam	7c	(107°) (105–108°) ²¹⁾					
α -Azido- <i>N</i> -methylbutyrolactam	7d	72°/0.1	1.4980	C ₅ H ₈ N ₄ O (140.1)	42.85 42.86	5.75 5.86	39.98 39.77

2.4-Dibrom-buttersäure-methylamid (9): 260 g (1 Mol) **2.4-Dibrom-buttersäure-methylester**³⁴⁾ werden unter Rühren und Eiskühlung mit 110 g 30proz. *Methylamin*-Lösung versetzt. Nach 16stdg. Rühren gibt man 150 ccm Chloroform zu und schüttelt die org. Phase mit Wasser. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels wird das *Amid* destilliert. Sdp._{0.1} 105°. Ausb. 140 g (54%). Aus Petroläther Schmp. 46°.

NMR: NH τ 3.25; N—CH₃ 7.15; 2-H 5.45; 3-H₂ 7.45; 4-H₂ 6.45.

C₅H₉Br₂NO (258.9) Ber. C 23.19 H 3.50 Br 61.73 Gef. C 23.37 H 3.52 Br 61.90

α -Brom-*N*-methyl- γ -butyrolactam (6d): 160 g (0.62 Mol) **9** in 400 ccm Äthanol werden bei Raumtemp. mit der äquimol. Menge *Natriumäthylat* (13.8 g Natrium gelöst in 300 ccm Äthanol) unter Rühren in 40 Min. versetzt; dabei tritt Erwärmung ein. Nach 2 Stdn. wird vom Natriumbromid filtriert und der Alkohol i. Vak. entfernt. Man nimmt den Rückstand in 300 ccm Chloroform auf, wäscht mit Wasser und verdampft das Lösungsmittel i. Vakuum. Aus dem zurückbleibenden Öl erhält man beim Sdp._{0.1} 78° 75 g (67%) **6d**. n_D^{20} 1.5288.

C₅H₈BrNO (178.0) Ber. C 33.73 H 4.53 Br 44.89 N 7.87

Gef. C 33.95 H 4.85 Br 46.04 N 7.67

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Butenolide 5a–c: Die Lösung von 25.0 g der *Azide* **2a–c** in wenig Äthanol tropft man zu 0.3 g *Natrium* in 120 ccm Äthanol, wobei heftige Stickstoffentwicklung eintritt. Durch Eiskühlung hält man die Temp. auf ca. 20°. Dann rührt man noch 30 Min. bei Raumtemp.; **5a, c** kristallisieren aus der Lösung und werden beim Einengen vollends abgeschieden. **5b** wird nach Verdampfen des Äthanol destilliert. Ausb. 65%.

³³⁾ M. Frankel, Y. Knobler und T. Sheradsky, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3642.

³⁴⁾ B. Wladislaw, J. org. Chemistry **26**, 711 (1961).

Tab. 8. Eigenschaften der dargestellten ungesättigten γ -Lactone **5a–c**

Substanz	Sdp./Torr (Schmp.)	λ_{\max} [nm] (lg ϵ)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				Ber. Gef.	C	H N
2-Amino-buten-(2)-olid-(4.1) 5a (87°)		254 (3.81)	C ₄ H ₅ NO ₂ (99.1)	48.48 48.66	5.09 5.11	14.14 13.92
2-Amino-penten-(2)-olid-(4.1) 5b 76°/0.1		257 (3.76)	C ₅ H ₇ NO ₂ (113.1)	53.09 52.96	6.24 6.12	12.38 12.58
3-Amino-2-methyl-buten-(2)-olid-(1.4) 5c (148°)		255 (3.88)				
	(145°) ^{35,36)}	255 (3.88) ³⁵⁾				
	(147–148°) ³⁷⁾					

3-Amino-2-methyl-buten-(2)-olid-(1.4) (**5c**) durch Photolyse von **2c**: 2.0 g (14 mMol) **2c** werden in 200 ccm Methanol gelöst und in einer Pyrex-Apparatur mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Philips HPK 125 W) bestrahlt. Der zeitliche Ablauf wird dünnstschichtchromatographisch verfolgt. Nach 6 Stdn. ist der Umsatz 60proz. und nach weiteren 6 Stdn. quantitativ. Es wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform chromatographiert. Ausb. 380 mg (20%) **5c**, in allen Eigenschaften mit einer oben erhaltenen Probe übereinstimmend.

3-Amino-1-methyl- Δ^3 -pyrrolon-(2) (**8d**): 44.0 g (390 mMol) **7d** werden bei 60° in eine Natriumäthylat-Lösung (0.6 g Natrium in 150 ccm Äthanol) getropft. Unter Stickstoff-Entwicklung setzt eine exotherme Reaktion ein, die man durch gelegentliches Kühlen unter Kontrolle hält. Man beläßt noch einige Min. bei dieser Temp., destilliert den Alkohol ab, löst den braunen Rückstand in Chloroform und wäscht mit wenig Wasser. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels erhält man aus wenig Äthanol gelbliche Kristalle vom Schmp. 105–107°; Ausb. 18 g (50%).

UV: λ_{\max} 252, 220 nm (lg ϵ 3.55, 3.93).

C₅H₈N₂O (112.1) Ber. C 53.55 H 7.19 N 24.99 Gef. C 53.68 H 7.26 N 24.96

α -Benzylidenamino- γ -butyrolactone **11a–c**

Methode A zur Herstellung von **11a, b** aus dem Hydrobromid von **10**: 54.6 g (300 mMol) **10**·HBr werden in 200 ccm Wasser gelöst und 45.3 g (300 mMol) 4- bzw. 3-Nitro-benzaldehyd, gelöst in 500 ccm Benzol, darübergeschichtet. In 10 Stdn. wird in das turbinierte Zweiphasengemisch soviel *n* Natronlauge eingetropft, bis pH 7 erreicht ist. Man rührt weitere 14 Stdn. und trennt die Benzolschicht ab. Nach Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol.

Methode B zur Darstellung von **11a–c** aus dem freien **10**: In 500 ccm Chloroform werden 54.6 g (300 mMol) **10**·HBr suspendiert. Man kühlt mit Methanol/Trockeneis auf –20° und leitet unter intensivem Rühren einen starken Ammoniakstrom in die Lösung. Nach 30 Min. wird Ammoniumbromid abfiltriert und das Lösungsmittel bei 0° i. Vak. abdestilliert. Es hinterbleibt ein farbloses Öl.

45.3 g (300 mMol) 4- bzw. 3-Nitro-benzaldehyd oder 2-Hydroxy-benzaldehyd werden in 200 ccm Äthanol und 200 ccm Chloroform gelöst, und das obige freie Amin **10**, gelöst in 50 ccm Äthanol, wird rasch zugetropft. Nach 1 Stde. Rühren wird das Lösungsmittel fast völlig abdestilliert, und die Rohprodukte **11a–c** werden aus Äthanol bei 0° kristallisiert. **11a, b** sind gelbliche Nadeln, **11c** bildet goldfarbene Schuppen.

³⁵⁾ A. G. Long und A. F. Turner, Tetrahedron Letters [London] 1963, 421.

³⁶⁾ D. M. Green, A. G. Long, P. J. May und A. F. Turner, J. chem. Soc. [London] 1964, 766.

³⁷⁾ G. C. Barrett, V. V. Kane und G. Löwe, J. chem. Soc. [London] 1964, 783.

Tab. 9. Dargestellte α -Benzylidenamino- γ -butyrolactone **11a–c**

Substanz	Schmp.	% Ausbeute		Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef. C	Analyse		
		A	B			H	N	
α -[4-Nitro-benzyliden-amino]- γ -butyrolacton	11a 127–128°	45	50	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄ (234.2)	56.41 56.48	4.30 4.13	11.96 11.98	
α -[3-Nitro-benzyliden-amino]- γ -butyrolacton	11b 126–127°	42	44	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₄ (234.2)	56.41 56.69	4.30 4.42	11.96 12.39	
α -[2-Hydroxy-benzylidenamino]- γ -butyrolacton	11c 116–117°		65	C ₁₁ H ₁₁ NO ₃ (205.2)	64.38 64.35	5.40 5.30	6.83 6.78	

2-[4-Nitro-benzylamino]-buten-(2)-olid-(4.1) (**14**): Zu 2.34 g (10 mMol) **11a** in 200 ccm absol. Äthanol wird 1 ccm einer Lösung von 2.3 g Natrium in 100 ccm Äthanol (1 mg-Atom) gegeben. Sogleich tritt intensive Blaufärbung auf, die rasch über Rotviolett nach Hellrot umschlägt. Nach 7 Stdn. Rühren bei 80° beläßt man 24 Stdn. bei Raumtemp. und neutralisiert mit der äquiv. Menge Eisessig, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und nimmt den Rückstand in Chloroform auf. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat erhält man nach Eindampfen ein rotes Öl, das an Kieselgel (0.05–0.5 mm) chromatographiert wird. Mit Benzol erhält man zunächst 4-Nitro-benzaldehyd. Benzol/Chloroform (20 : 1) liefert 1.3 g (56%) **14**. Aus Äthanol gelbliche derbe Spieße vom Schmp. 97–98°.

C₁₁H₁₀N₂O₄ (234.2) Ber. C 56.41 H 4.30 N 11.96 Gef. C 56.87 H 4.45 N 11.90
[386/70]