

## Die Darstellung und Charakterisierung von 2-Brom-2-nitroalkylaminen

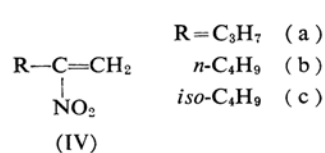
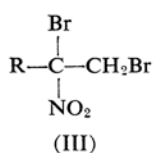
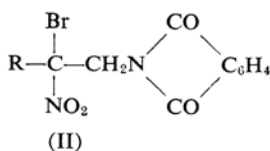
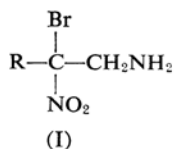
Von Mitsuo MASAKI und Masaki OHTA

(Eingegangen am 14 Juni, 1962)

Kürzlich berichteten wir<sup>1)</sup>, dass durch neue Darstellungsmethode der Umsetzung von 1,2-Dibrom-2-nitropentan (III-a) mit Phthalimidkalium und nachfolgender Behandlung der

entstandenen Phthalimid-Körper (II-a) mit Hydrazinhydrat 2-Brom-nitropentylamin (I-a) dargestellt werden kann.

Zur Prüfung auf die Anwendungsfähigkeit



R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (a)

n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (b)

iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (c)

1) M. Masaki und M. Ohta, Dieses Bulletin, 35, 1418 (1962).

dieser Methode versuchten wir weiter auch andere Nitroolefine (IV) in 2-Brom-2-nitroalkylamine (I) überzuführen, weil diese Verbindungsklasse in der erst wenigen Literatur beschrieben worden ist<sup>2)</sup>.

In analoger Weise wie bei I-a konnten wir 2-Brom-2-nitrohexylamin (I-b) und 2-Brom-2-nitro-4-methylpentylamin (I-c) mit befriedigender Ausbeute herstellen.

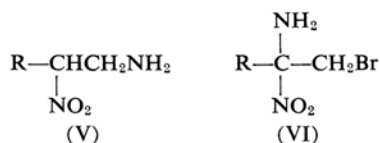
Nitroolefine lassen sich gewöhnlich nach der von Hass und Mitarbb.<sup>3)</sup> angegebenen Methode, die in Erhitzen von 2-Nitroalkylacetat mit Alkalicarbonat besteht, darstellen. Bei unserem Fall jedoch konnte in der Ausbeute kein befriedigendes Resultat erhalten werden. Die direkte Dehydratisierung von Nitroalkohol mittels Phthalsäureanhydrid zu Olefin ist schon von Buckley und Scaife<sup>4)</sup> sowie von Khannanov und Mitarbb.<sup>5)</sup> berichtet worden. Nach dieser Methode erhielten wir<sup>1)</sup> auch 2-Nitropenten (IV-a) in guter Ausbeute und ferner konnten wir durch Erhitzen von 2-Nitrohexanol und 2-Nitro-4-methylpentanol mit Phthalsäureanhydrid die entsprechenden Nitroolefine (IV) darstellen.

Die auf diese Weise erhaltenen Nitroolefine (IV) liessen sich in 1,2-Dibrom-Körper (III) überführen, welche bei 30 stdg. Erhitzen mit Phthalimidkalium in Aceton 1-Phthalimid-2-brom-2-nitroalkane (II) lieferten, die sich mit Hydrazinhydrat zu der Aminen I zersetzen liessen.

Die so erhaltenen 2-Brom-2-nitroalkylamine (I) wurden durch Infrarot-Spektren und Elementaranalysen von den Hydrochloriden und den Pikraten, sowie durch Umsetzung mit Phenylisocyanat charakterisiert.

In Infrarot Absorptionsspektrum des Hydrochlorids von I tritt die für aktive Methylengruppe, d. h. an  $\text{NH}_3^+$  benachbartes  $\text{CH}_2$  charakteristische Bande<sup>6)</sup> bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  intensiv auf, welche in demjenigen des freien Amins I verschwindet. Vergleicht man ferner die Absorptionsbanden der Nitrogruppe in I mit denjenigen in 2-Nitroalkylamine (V) (s. Tabelle I), so kann man einen Effekt des  $\alpha$ -Substituent finden, welcher mit dem Bericht Haszeldines<sup>7)</sup> übereinstimmt und darauf hin-

weist, dass Bromatom in I an  $\alpha$ -Kohlenstoff der Nitrogruppe gebunden ist. Somit lässt sich beweisen, dass I nicht das alternative Nitroamin, d. h. 1-Brom-2-amino-2-nitro-Körper (VI) ist.



Durch Umsetzung mit Phenylisocyanat lieferten die Amine I die entsprechenden Derivate des Harnstoffes und mit Benzoylchlorid konnte die Benzoylierung erreicht werden. Dagegen ist uns die Umsetzung von I mit Chlor- bzw. Brom-essigester nicht gelungen. Auch bei der Reaktion mit verschiedenen Carbonylverbindungen konnte kein definiertes Produkt erhalten werden.

Im Infrarot-Spektrum von I-a beobachtet man zwei schwache Banden bei  $3420$  und  $3345\text{ cm}^{-1}$ , welche man zu den asymmetrischen und symmetrischen  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungen zurückführen kann, weil die Wellenzahl-Beziehung dieser zwei Banden in guter Übereinstimmung mit der Gleichung von Bellamy-Williams<sup>8)</sup> ist. Doch ist die Lage dieser Banden einigermassen in niedriger Wellenzahl verschoben als diejenige eines freien primären Amins<sup>9)</sup>. Diese Verschiebung

TABELLE I. IR-SPEKTREN

	$-\text{NH}_2$ bzw. $-\text{NH}_3^+$ $\text{cm}^{-1}$	$-\text{NO}_2$ $\text{cm}^{-1}$
1-Amino-2-brom- 2-nitropentan (I-a)	*3420 3345 (3341) 1620	1560 1330 845
Hydrochlorid von I-a	2800~3050 1900 1580 1500	1560 1340 845
1-Amino-2-nitropentan (V, $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ )	*3410 3330 (3333) 1620	1555 1365 855
Hydrochlorid von V ( $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ )	2800~3050 1980 1600 1519	1558 1359 850

( )...Die aus asymm. Valenzschwingung\* nach der Gleichung<sup>9)</sup> berechnete symm. Valenzschwingung.

2) Die Umsetzung von  $\beta$ -Brom- $\beta$ -nitrostyren mit Ammoniak ergibt 2-Brom-2-nitro-1-phenylethylamin (J. Loevenich und H. Gerber, *Ber.*, 63, 1707 (1930).) und bei der Umsetzung von 1-Brom-2-nitro-1-buten mit Aminen oder Ammoniak werden unbestätigte Addukte erhalten (J. Loevenich, J. Koch und U. Pucknet, *Ber.*, 63, 636 (1930).).

3) H. B. Hass, A. C. Susie und R. L. Heider, *J. Org. Chem.*, 15, 8 (1950).

4) G. D. Buckley und C. W. Scaife, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1471.

5) T. M. Khannanov, L. M. Kozlov und V. I. Burmistow, *Chem. Abstr.*, 54, 24345 (1960).

6) K. Nakanishi, T. Goto und M. Ohashi, *Dieses Bulletin*, 30, 403 (1957).

7) R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2525.

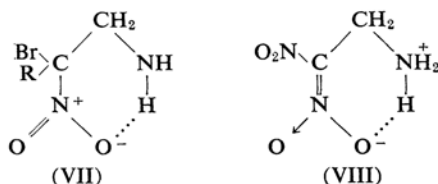
8) L. J. Bellamy und R. L. Williams, *Spectrochim. Acta*, 9, 341 (1957).

9) L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 2nd Ed., Methuen, London; Wiley, New York (1958), s. 250.

mag möglicherweise auf Wasserstoffbindung beruhen.

Ferner weist es auf die Bildung der intramolekularen Wasserstoffbindung in diesem Nitro-amin I-a hin, dass die Lage der  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingungsbanden von Konzentration unabhängig ist und die Bande von der symmetrischen  $\text{NO}_2$ -Valenzschwingung in I-a um  $10\text{ cm}^{-1}$  in niedriger Wellenzahl verschoben wird als diejenige in Hydrochlorid von I-a.

Vor einiger Zeit stellten Kamlet und Dacons<sup>10)</sup> 2, 2-Dinitroethylamin ( $\text{V}$ ,  $\text{R}=\text{NO}_2$ ) her und beobachteten, dass Formylierung, Mannich-Reaktion oder Michael-Kondensation des Dinitro-amins nicht auftrat und dies auf die Bildung der intramolekularen Wasserstoffbindung VIII, die Zwitterion enthält, zurückzuführen ist.



Im Infrarot-Spektrum von 2-Nitropentylamin ( $\text{V}$ ,  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ ), das durch die Anlagerung von Ammoniak an 2-Nitropenten hergestellt wurde, erscheinen auch die zwei Banden bei  $3410$  und  $3330\text{ cm}^{-1}$ , die zur  $\text{NH}_2$ -Valenzschwingung gehören, und dafür kann man die analogen Verhältnisse wie bei I-a beobachten.

Aus den oben erwähnten Tatsachen wird es klar, dass die 2-Nitroalkylamine auf jeden Fall die intramolekulare Wasserstoffbindung auszubilden scheinen.

Jedoch kann man es nicht durch Wasserstoffbindung erklären, dass die Aminogruppe in 2-Brom-2-nitroalkylamin (I) reaktionsträge ist, was vielmehr auf sterische Gründe zurückzuführen sein dürfte.

#### Beschreibung der Versuche

**2-Nitro-1-hexen (IV-b).**—Ein Gemisch von 42 g 2-Nitro-1-hexanol und 41 g Phthalsäureanhydrid wurde im Destillierkolben unter vermindertem Druck von ca.  $45\text{ mmHg}$  bei  $160\sim 170^\circ\text{C}$  erhitzt und das erzeugte Olefin kam durch  $15\text{ cm}$  Kolonne mit wenigem Wasser sehr langsam über. Nach  $5\sim 6$  Stdn. war das Destillieren beendet, das Destillat wurde mit Äther versetzt und nach der Befreiung von der Wasserschicht mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äther wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Ein gelbliches, Augen stechendes Öl vom Sdp.  $93.5\sim 94.5^\circ\text{C}/47.5\text{ mmHg}$ . Ausb.  $24\text{ g}$ .

Gef.: N,  $10.45$ . Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ : N,  $10.85\%$ .

**1, 2-Dibrom-2-nitrohexan (III-b).**—Eine Lösung

von  $60\text{ g}$  IV-b in  $80\text{ ccm}$  Chloroform wurde mit  $24.8\text{ g}$  Brom in  $45\text{ ccm}$  Chloroform langsam versetzt. Die Reaktion verlief langsam unter mässiger Wärmeerzeugung. Nach  $3\text{ stdg}$ . Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Sdp.  $108\sim 109^\circ\text{C}/7\text{ mmHg}$ . Ausb.  $41\text{ g}$ .

Gef.: C,  $25.05$ ; H,  $3.91$ ; N,  $4.56$ . Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_2$ : C,  $24.91$ ; H,  $3.86$ ; N,  $4.84\%$ .

**1-Phthalimid-2-brom-2-nitrohexan (II-b).**—Ein Gemisch von  $28.9\text{ g}$  III-b und  $18.5\text{ g}$  Phthalimidkalium in  $100\text{ ccm}$  des mit Kupfersulfat getrockneten Acetons wurde  $30\text{ Stdn.}$  unter Rühren und Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man Kaliumbromid ab, dampfte das Filtrat unter vermindertem Druck ein und versetzte das verbliebene Öl mit  $30\text{ ccm}$  Äthanol, woraus sich beim Stehenlassen der Phthalimid-Körper (II-b) auskristallisierte. Dieser wurde mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Prismen vom Schmp.  $88^\circ\text{C}$ . Ausb.  $24\text{ g}$ .

Gef.: C,  $47.29$ ; H,  $4.33$ ; N,  $8.03$ . Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$ : C,  $47.32$ ; H,  $4.23$ ; N,  $7.89\%$ .

**1-Amino-2-brom-2-nitrohexan-hydrochlorid.**—In  $50\text{ ccm}$  Äthanol wurden  $5\text{ g}$  II-b mit  $1\text{ g}$  Hydrazinhydrat ( $80\%$ ) versetzt,  $6\text{ Stdn.}$  auf dem Wasserbad auf  $40\sim 50^\circ\text{C}$  erwärmt und dann über Nacht stehengelassen. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch mit  $2.5\text{ ccm}$  konz. Salzsäure versetzt und noch  $2\text{ Stdn.}$  bei  $30^\circ\text{C}$  stehengelassen. Das ausgeschiedene Phthalsäureanhydrid wurde abfiltriert und das Filtrat nach Einengen auf ca.  $5\text{ ccm}$  mit  $50\text{ ccm}$  Wasser versetzt, wobei weiteres Phthalsäurehydrazid ausfiel, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde weiter unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äthanol-Äther in Nadelchen vom Schmp.  $134\sim 138^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausb.  $2.3\text{ g}$ . Zur Analyse wurden diese noch zweimal umkristallisiert. Farblose Nadelchen vom Schmp.  $147\sim 148^\circ\text{C}$ .

Gef.: C,  $27.14$ ; H,  $5.17$ ; N,  $10.31$ . Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}\cdot\text{HCl}$ : C,  $27.55$ ; H,  $5.19$ ; N,  $10.71\%$ .

**Pikrat.**—Gelbe Nadeln vom Schmp.  $147^\circ\text{C}$ .

Gef.: C,  $31.70$ ; H,  $3.68$ ; N,  $15.58$ . Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_9\text{N}_5\text{Br}$ : C,  $31.72$ ; H,  $3.52$ ; N,  $15.42\%$ .

Zur Aufnahme des Infrarot-Spektrum liess sich die Lösung des freien Amins I-b in Chloroform dadurch erhalten, dass man eine Lösung von  $0.5\text{ g}$  Hydrochlorid von I-b in  $20\text{ ccm}$  Wasser in einem Scheidetrichter mit  $20\text{ ccm}$  Chloroform und  $0.16\text{ g}$  Natrium Hydrogencarbonat versetzte und die nach dem Durchschütteln abgetrennte Chloroformschicht dreimal mit Wasser wäscht, und anschliessend mit Natriumsulfat trocknet.

**N-(2-Brom-2-nitrohexyl-1)-N'-phenylharbstoff.**—Die Lösung von I-b in Chloroform (aus  $1\text{ g}$  Hydrochlorid von I-b und  $30\text{ ccm}$  Chloroform dargestellt) wurde mit  $0.45\text{ g}$  Phenylisocyanat versetzt,  $2\text{ Stdn.}$  unter Rückfluss erwärmt und unter vermindertem Druck eingengt. Beim Versetzen mit Ligroin und Stehenlassen kristallisierte sich der Rückstand. Ausb.  $0.9\text{ g}$ . Aus Ligroin umkristallisiert, farblose Nadelchen vom Schmp.  $110\sim 112^\circ\text{C}$ .

Gef.: N,  $12.21$ . Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$ : N,  $12.21\%$ .

10) M. J. Kamlet und J. C. Dacons, *J. Org. Chem.*, **26**, 3005 (1961).

**2-Nitro-4-methyl-1-penten (IV-c).**—Ein Gemisch von 26 g 2-Nitro-isohexanol (aus 1-Nitro-isopentan nach der Methode von Vanderbilt und Hass<sup>11)</sup> dargestellt) und 25.5 g. Phthalsäureanhydrid wurde analog wie bei IV-b aufgearbeitet. Ein gelbliches, Augen stechendes Öl vom Sdp. 82~83°C/42 mmHg. Ausb. 17.5 g (77%).

Gef.: N, 10.99. Ber. für  $C_6H_{11}O_2N$ : N, 10.85%.

**1,2-Dibrom-2-nitro-4-methylpentan (III-c).**—Eine Lösung von 15 g IV-c in 60 ccm Chloroform wurde mit 18.6 g Brom in 35 ccm Chloroform langsam versetzt. Dann wurde das Gemisch analog wie bei III-b aufgearbeitet. Sdp. 106~108°C/7 mmHg. Ausb. 31 g (92%).

Gef.: N, 4.94. Ber. für  $C_6H_{11}O_2NBr_2$ : N, 4.84%.

**1-Phthalimid-2-brom-2-nitro-4-methylpentan (II-c).**—Ein Gemisch von 29 g III-c und 20 g Phthalimidekalium in 120 ccm des mit Kupfersulfat getrockneten Acetons wurde 30 Stdn. unter Rühren und Rückfluss erhitzt, und dann wurde das Reaktionsgemisch analog wie bei II-b aufgearbeitet. Ausb. 22 g. Farblose Prismen vom Schmp. 111°C (aus Äthanol).

Gef.: N, 7.74. Ber. für  $C_{14}H_{15}O_4N_2Br$ : N, 7.89%.

**1-Amino-2-brom-2-nitro-4-methylpentan - hydrochlorid.**—Ein Gemisch von 5 g II-c und 1 g Hydrazinhydrat (80%) in 50 ccm Äthanol wurde 5~6 Stdn. auf 40~50°C erwärmt und dann über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Am nächsten Tag wurde das Reaktionsgemisch aufgearbeitet, wie bei Hydrochlorid von I-b beschrieben. Farblose Nadelchen vom Schmp. 150~153°C (aus Äthanol-Äther).

Gef.: C, 27.74; H, 5.49; N, 10.51. Ber. für  $C_6H_{13}O_2N_2Br \cdot HCl$ : C, 27.55; H, 5.19; N, 10.71%.

**N-(2-Brom-2-nitro-4-methylpentyl-1)-N'-phenylharnstoff.**—Analog wie bei N-(2-Brom-2-nitrohexyl-1)-N'-phenylharnstoff wurde eine Lösung von I-c

und Phenylisocyanat in Chloroform aufgearbeitet. Farblose Nadelchen vom Schmp. 106°C.

Gef.: N, 12.43. Ber. für  $C_{13}H_{18}O_3N_3Br$ : N, 12.21%.

**1-Benzoylamino-2-brom-2-nitro-4-methylpentan.**—Bei Umsetzung von I-c mit Benzoylchlorid erhielt man farblose Nadeln, die aus Ligroin umkristallisiert wurden. Schmp. 110°C.

Gef.: N, 8.64. Ber. für  $C_{13}H_{17}O_3N_2Br$ : N, 8.51%.

**1-Amino-2-nitropentan (V, R=C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).**—Eine Lösung von 9 g 2-Nitro-1-penten<sup>1)</sup> in 30 ccm Methanol liess sich unter Rühren und Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad zu 70 ccm des mit Ammoniak gesättigten Methanols hinzutropfen. Nach der Zugabe der Olefin-Lösung wurde die Mischung 2 Stdn. bei 0°C und noch 1 Std. bei Raumtemperatur weitergerührt, und dann unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach der vollständigen Entfernung von Ammoniak wurde das verbliebene Öl mit Äther versetzt und mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt, dabei scheidet ein Kristallbrei ab. Die abgetrennte Wasserschicht wurde unter vermindertem Druck zur Trockenheit eingedampft. Durch Umkristallisieren des festen Rückstandes aus Äthanol-Äther erhielt man 2.5 g 1-Amino-2-nitropentan-hydrochlorid. Schmp. 143~145°C.

Gef.: N, 16.69. Ber. für  $C_5H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$ : N, 16.62%.

Der oben erwähnte, beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches mit verd. Salzsäure erhaltene Kristallbrei wiegt 2.5 g und wird aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 160°C scheinen uns nach Elementaranalyse bis(2-Nitropentyl)amin-hydrochlorid zu sein.

Gef.: C, 42.62; H, 7.56; N, 15.21. Ber. für  $C_{10}H_{21}O_4N_3 \cdot HCl$ : C, 42.33; H, 7.66; N, 14.82%.

Laboratorium für Organische Chemie  
Tokyo Institut für Technologie  
Meguro-ku, Tokyo

11) B. M. Vanderbilt und H. B. Hass, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 34 (1940).