

vom Schmp. 195–196° lieferte. Unlöslich in Alkali, keine Eisen(III)-chloridreaktion. In konz. Schwefelsäure löslich mit blaßgrüner Farbe.

$C_{13}H_{10}O_3$ (214.2) Ber. C 72.90 H 4.67 Gef. C 72.63 H 4.41

6-Hydroxy-7-[α -methyl-acetacetyl]-3-methyl-cumaron (*IIC*): 1 g 6-Hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumaron (*Ic*), 10 ccm Essigester und 1 g Natrium erhitzte man wie oben 6 Stdn. unter Rückfluß und gelegentlichem Umrühren. Die Reaktion setzte träge ein, wurde in der Hitze jedoch heftig. Man arbeitete wie oben auf und erhielt aus verd. Essigsäure bräunliche Platten vom Schmp. 96°. Grüne Farbreaktion mit Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.2) Ber. C 68.27 H 5.69 Gef. C 68.12 H 5.32

2,3,3'-Trimethyl-[*furano-5',4':5,6-chromon*] (*IIIc*): 0.5 g des vorstehenden *Diketons IIC* wurde mittels wenige Tropfen konz. Salzsäure enthaltenden Eisessigs cyclisiert wie oben. Das Reaktionsprodukt kristallisierte aus verd. Essigsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 216°. Unlöslich in Alkali, keine Eisen(III)-chloridreaktion.

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.2) Ber. C 73.66 H 5.26 Gef. C 73.41 H 5.20

5-Chlor-6-hydroxy-7-acetacetyl-3-methyl-cumaron (*IIf*) wurde analog *Ila* hergestellt. Erst aus Petroläther, dann aus Äthanol umkristallisiert, bildete *IIf* gelbe Nadeln vom Schmp. 124°.

$C_{13}H_{11}ClO_4$ (266.7) Ber. Cl 13.32 Gef. Cl 13.12

8-Chlor-2,3'-dimethyl-[*furano-5',4':5,6-chromon*] (*IIIb*): Durch Cyclisierung von *IIf* wie oben erhielt man *IIIb* in gelblichen Nadeln vom Schmp. 228–230° (aus Äthanol).

$C_{13}H_9ClO_3$ (248.7) Ber. Cl 14.28 Gef. Cl 14.04

ALFRED DORNOW und ARNO MÜLLER

Über aliphatische Nitroverbindungen, XVIII¹⁾

Über die Reduktion einiger Bromnitroalkohole mit Zinn(II)-chlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 24. Juli 1959)

2-Brom-2-nitro-alkohole werden durch Zinn(II)-chlorid zu Oximinoverbindungen reduziert. Dabei kann die OH-Gruppe entweder erhalten bleiben oder durch Wasserstoff bzw. Chlor ersetzt werden. Der Austausch der OH-Gruppe erfolgt wahrscheinlich über die Stufe eines Nitroolefins. α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propiofenon wurde in 2-Amino-1-phenyl-propandiol-(1,3), ein Zwischenprodukt zur Gewinnung des Chloramphenicols, übergeführt.

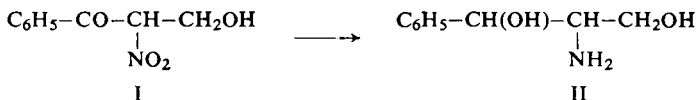
Vor einiger Zeit untersuchten wir verschiedene Umsetzungen des ω -Nitro-acetophenons²⁾. Die leichte Zugänglichkeit und bemerkenswerte Beständigkeit dieses Nitro-

¹⁾ XVII. Mitteil.: A. DORNOW und W. SASSENBERG, Liebigs Ann. Chem. 606, 61 [1957]; vgl. auch vorläufige Mitteil.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Angew. Chem. 67, 303 [1955].

²⁾ A. DORNOW, A. MÜLLER und S. LÜPFERT, Liebigs Ann. Chem. 594, 191 [1955].

ketons ließ es für eine einfache Synthese des 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1.3), eines Zwischenproduktes für die Gewinnung des Chloramphenicols, geeignet erscheinen.

Wir versuchten zunächst, ω -Nitro-acetophenon mit Formaldehyd zum α -Nitro- β -hydroxy-propioiphenon (I) umzusetzen und diese Verbindung zum 2-Amino-1-phenyl-propandiol-(1.3) (II) zu reduzieren.



Durch Einwirkung von Formaldehyd auf ω -Nitro-acetophenon hatten wir früher 1.3-Dinitro-1.3-dibenzoyl-propan, eine gut kristallisierende Verbindung, erhalten²⁾. Bei Verwendung von Natriumacetat als Katalysator konnten wir nun ein öliges, sehr zersetzliches Produkt gewinnen, das wohl zum Teil aus dem gewünschten Nitroalkohol I bestand, denn die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab eine allerdings sehr geringe Menge der Verbindung II neben viel Benzylalkohol.

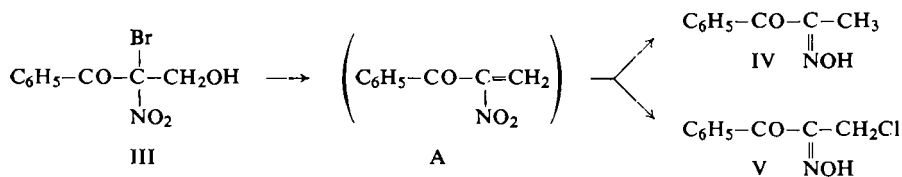
Auch der Benzylalkohol könnte hierbei aus der Verbindung I entstanden sein. Wahrscheinlich wird I zunächst zum Nitrodiol ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$) reduziert und dieses erleidet unter dem Einfluß des LiAlH_4 die von uns früher beschriebene C,C-Spaltung der Nitroalkohole³⁾, bei der ein Amin und ein Alkohol — hier also Benzylalkohol — gebildet werden.

Die Reduktion von I mit Aluminiumamalgam, Zinkstaub und Essigsäure, Eisen und Salzsäure, Zinn(II)-chlorid sowie die katalytische Reduktion führten ebenfalls nicht zum Erfolg; es wurden nur harzige Produkte erhalten.

Als Ursache für die Zersetzlichkeit der Verbindung I sahen wir den Umstand an, daß das Kohlenstoffatom, das die Nitrogruppe trägt, noch mit einem Wasserstoffatom verbunden ist. Hierdurch ist die Möglichkeit zur Abspaltung von Wasser unter Bildung eines wahrscheinlich sehr unbeständigen Nitroolefins gegeben.

Um die Störung durch das reaktionsfähige Wasserstoffatom auszuschließen, setzten wir ω -Brom- ω -nitro-acetophenon mit Formaldehyd zur Verbindung III um. Bei diesem Produkt ist die Möglichkeit zur Abspaltung von Wasser nicht mehr gegeben. Es war auch in der Tat beständiger.

Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid zeigte diese Substanz ein eigenartiges Verhalten. Setzten wir sie langsam einer wäßrig-methanolischen Lösung von Zinn(II)-chlorid zu, so erhielten wir α -Oximino-propioiphenon (IV). Wurde aber das Reduktionsmittel zu einer wäßrig-methanolischen Lösung der Bromnitroverbindung zugefügt, so entstand β -Chlor- α -oximino-propioiphenon (V). Es wurde also die Hydroxylgruppe bei der Reduktion entweder durch Wasserstoff oder durch Chlor ersetzt.



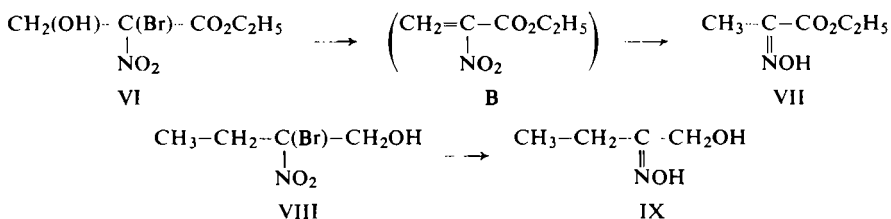
³⁾ A. DORNOW und M. GELLRICH, Liebigs Ann. Chem. **594**, 177 [1955].

Für den ersten Angriff des Reduktionsmittels sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Es könnte zunächst die Nitrogruppe reduziert werden. In diesem Falle würde intermediär eine Brom-nitroso-Verbindung entstehen, die sich durch ihre Farbe zu erkennen geben müßte. Eine Verfärbung des Reaktionsgemisches konnte aber nicht beobachtet werden. Man wird deshalb vielmehr annehmen dürfen, daß zuerst das Brom eliminiert wird.

Nach Entfernung des Broms wird als nächster Schritt im Reaktionsablauf vermutlich das Nitroolefin A gebildet; dann ist der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff bzw. Chlor leicht verständlich. Daß eine besondere Neigung zur Bildung des Nitroolefins A tatsächlich besteht, geht daraus hervor, daß bei der Kondensation von ω -Nitro-acetophenon mit Formaldehyd leicht 1.3-Dinitro-1.3-dibenzoyl-propan erhalten wird²⁾. Diese Verbindung wird sehr wahrscheinlich durch Anlagerung eines Moleküls Nitroacetophenon an das Nitroolefin (A) gebildet.

Offenbar hängt die leichte Bildung des Nitroolefins A damit zusammen, daß die entstehende CC-Doppelbindung sowohl zur CO-Doppelbindung der Carbonylgruppe als auch zur NO-Doppelbindung der Nitrogruppe konjugiert ist, denn auch bei der Kondensation von Nitroessigester mit aliphatischen Aldehyden werden, wie A. DORNOW und A. FRESE⁴⁾ fanden, leicht 1.3-Dinitro-glutarsäureester erhalten.

Demnach war zu erwarten, daß auch bei der Reduktion von α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionsäureester (VI) die Stufe eines Nitroolefins (B) durchlaufen wird, nicht aber bei der Reduktion von 2-Brom-2-nitro-butanol-(1) (VIII). Tatsächlich wurde aus VI der α -Oximino-propionsäureester VII erhalten, aus VIII dagegen, unter Erhaltung der Hydroxylgruppe, 2-Oximino-butanol-(1) (IX).



Dieser Befund spricht für die Vermutung, daß die Produkte IV, V und VII letztlich durch Reduktion der intermediär auftretenden Nitroolefine A bzw. B entstehen. Der direkte Beweis hierfür läßt sich allerdings nicht erbringen, da diese Olefine nicht zugänglich sind.

Man kann aber mit Hilfe dieser Annahme die Reduktion der Bromnitroalkohole III und VI zu Oximino-Verbindungen unter gleichzeitigem Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff auf bereits bekannte Reaktionen zurückführen, denn die Reduktion von Nitroolefinen zu Ketoximen ist schon beschrieben. Sie wurde entweder mit Zinkstaub und Essigsäure^{5,6)} oder mit Eisen und Salzsäure⁷⁾ durchgeführt.

4) Liebigs Ann. Chem. **581**, 211 [1953].

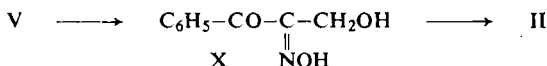
5) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **332**, 305 [1904].

6) D. NIGHTINGALE und J. R. JANES, J. Amer. chem. Soc. **66**, 352 [1944].

7) H. B. HASS, A. G. SUSIE und R. L. HEIDER, J. org. Chemistry **15**, 8 [1950].

Dagegen ist die Bildung von Chlor-oximino-Verbindungen aus Nitroolefinen noch nicht beobachtet worden. Wir untersuchten daher eine Reihe einfacherer Nitroolefine auf ihr Verhalten gegenüber Zinn(II)-chlorid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Über diese Versuche wird in der folgenden Mitteil. ausführlicher berichtet werden.

Das β -Chlor- α -oximino-propioiphenon (V) wurde durch Umsetzung mit Silberacetat bzw. Kaliumacetat und anschließende Verseifung in β -Hydroxy- α -oximino-propioiphenon (X) übergeführt. Dieses ergab sowohl bei der Reduktion mit LiAlH_4 als auch bei der katalyt. Hydrierung in guten Ausbeuten 2-Amino-1-phenyl-propandiol-(1.3) (II).



Der so erhaltene Aminoalkohol II, der als Diastereomeren-Gemisch schwer zur Kristallisation zu bringen ist, ließ sich gut als Oxalat isolieren und mit authentischen Proben identifizieren.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Öliges Produkt aus ω -Nitro-acetophenon und Formaldehyd:* 6.6 g ω -Nitro-acetophenon wurden mit 50 ccm Äther, 25 ccm Formalin und 0.5 g wasserfr. Natriumacetat 20 Min. lang kräftig geschüttelt. Die äther. Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 30° i. Vak. entfernt. Als Rückstand blieben 7.7 g eines gelblichen Öles, das sich infolge seiner Zersetzlichkeit nicht reinigen ließ.

2. *Oxalat des 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1.3) (II):* Einer Lösung von 7.7 g des nach 1. erhaltenen Öles in 150 ccm absol. Äther ließ man 100 ccm einer 1 m äther. LiAlH_4 -Lösung zutropfen, erwärmte 6 Stdn. unter Rühren und Rückfluß, versetzte dann mit wenig Wasser, filtrierte den Äther ab und zog den Rückstand dreimal mit heißem Methanol aus. Die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Essigester ausgezogen und die Essigesterlösung mit 4-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. Aus der Essigesterlösung wurden 3.1 g *Benzylalkohol* gewonnen. Die salzsaure Lösung wurde unter Kühlung mit starker Kalilauge alkalisch gemacht und fünfmal mit Essigester extrahiert. Darauf wurde die Essigesterlösung mit Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und tropfenweise eine alkoholische Lösung von wasserfreier Oxalsäure hinzugesetzt, solange noch ein Niederschlag ausfiel. Nach starkem Kühlen wurde der Niederschlag abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen und aus 80-proz. Alkohol umkristallisiert. Schmp. 217° (Zers.). Ausb. 0.55 g (6.5% d. Th.).

$2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (424.4) Ber. C 56.61 H 6.65 N 6.60 Gef. C 56.73 H 6.42 N 6.59

3. *Öliges Produkt aus ω -Brom- ω -nitro-acetophenon und Formaldehyd (III):* Eine Lösung von 10 g ω -Brom- ω -nitro-acetophenon³⁾ in 50 ccm Äther wurde mit 25 ccm Formalin und 0.5 g wasserfr. Natriumacetat 1 Stde. kräftig geschüttelt und dann wie bei 1. aufgearbeitet. Es wurden 11.0 g eines gelblichen Öles erhalten, das sich nicht durch Destillation reinigen ließ.

4. *α -Oximino-propioiphenon (IV):* Die Lösung von 22 g des nach 3. erhaltenen Öles in 100 ccm Methanol ließ man unter Rühren einer Lösung von 57 g Zinn(II)-chlorid und 45 ccm

³⁾ J. THIELE und S. HAECKEL, Liebigs Ann. Chem. **325**, 11 [1902].

Salzsäure in 50 ccm Wasser und 250 ccm Methanol so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht über 25° anstieg. Nach 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 2 l Wasser verdünnt, das ausfallende Öl mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben mit dem Glasstab zu einem Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausb. 6.2 g (47% d. Th.) IV. Schmp. 113–114° (aus Benzol) (Lit.⁹⁾: 115°).

$C_9H_9NO_2$ (163.2) Ber. C 66.23 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.70 H 5.91 N 8.62

5. *β -Chlor- α -oximino-propiophenon (V)*: Einer Lösung von 33 g des nach 3. erhaltenen Öles in 300 ccm Methanol ließ man unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 57 g Zinn(II)-chlorid und 70 ccm Salzsäure in 100 ccm Wasser so zutropfen, daß die Temperatur nicht über 25° anstieg. Nach 12 Stdn. wurde die Lösung mit 2 l Eiswasser verdünnt und das dabei ausfallende Öl mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und auf ca. 100 ccm eingedampft. Nach Zusatz von 200 ccm Petroläther wurde mit Kohle behandelt, filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 25 ccm Benzol/Petroläther (1:1) aufgenommen. Beim Kühlen und Anreiben mit dem Glasstab erstarrte die Lösung zu einem Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Benzol/Petroläther gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 27–51% d. Th. V. Schmp. 101–102° (aus Benzol). (Das Produkt enthält möglicherweise Spuren von IV.)

$C_9H_8ClNO_2$ (197.6) Ber. C 54.71 H 4.08 N 7.09 Gef. C 54.52 H 3.88 N 6.90

6. *α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionsäure-äthylester (VI)*: In ein Gemisch von 100 ccm Formalin und 60 ccm Methanol wurden abwechselnd in kleinen Portionen 90 g Bromnitroessigester¹⁰⁾ und 4 g Natriumacetat eingetragen und durch kräftiges Schütteln in Lösung gebracht. Da sich das Reaktionsgemisch hierbei stark erwärmte, wurde durch gelegentliches Kühlen die Temperatur unterhalb von 35° gehalten. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur stengelassen, dann in 200 ccm Eiswasser eingegossen und das dabei ausfallende Öl mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp._{1.5} 121°. Ausb. 92 g (89% d. Th.) VI.

$C_5H_8BrNO_5$ (242.0) Ber. N 5.79 Gef. N 5.87

7. *α -Oximino-propionsäure-äthylester (VII)*: Eine Lösung von 23 g Zinn(II)-chlorid und 1 g Salzsäure in 30 ccm Wasser und 40 ccm Methanol kühlte man auf 10° ab und setzte 7.8 g VI in 10 ccm Methanol in kleinen Portionen unter Schütteln und Kühlung zu. Nachdem die Wärmeentwicklung beendet war, wurde das Reaktionsgemisch noch 10 Min. bei Raumtemperatur belassen und dann in 150 ccm Eiswasser eingegossen. Die klare Lösung wurde fünfmal mit Äther extrahiert, die vereinigten äther. Lösungen zweimal mit verd. Salzsäure, dann mit Weinsäurelösung und Wasser gewaschen und schließlich das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand (3.6 g) kristallisierte beim Anreiben mit dem Glasstab und Kühlen im Eis/Kochsalz-Bad. Die Kristalle wurden durch einen vorgekühlten Büchner-Trichter abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausb. 0.65 g (15% d. Th.) VII. Schmp. 93–94° (aus Äther) (Lit.¹¹⁾: 94–95°).

$C_5H_9NO_3$ (131.1) Ber. N 10.68 Gef. N 10.80

8. *2-Brom-2-nitro-butanol-(1) (VIII)*: 36 g 1-Nitro-propan ließ man unter Rühren einer Lösung von 17.5 g Natriumhydroxyd (ca. 95-proz.) in 65 ccm Wasser zutropfen, wobei man die Temperatur auf 50° hielt. Nachdem sich die Nitroverbindung gelöst hatte, wurde auf

⁹⁾ A. KOLB, Liebigs Ann. Chem. **291**, 292 [1896].

¹⁰⁾ A. K. MACBETH und D. TRAILL, J. chem. Soc. [London] **127**, 892 [1925].

¹¹⁾ J. SCHMIDT und K. T. WIDMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1892 [1909].

Raumtemperatur abgekühlt und unter weiterem Rühren nach und nach 13 g *Paraformaldehyd* eingetragen und, nachdem dieser in Lösung gegangen war, noch eine halbe Stunde stehen gelassen. — 64 g *Brom* überschichtete man mit 100 ccm Wasser und ließ unter kräftigem Rühren und Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad die Lösung der Nitroverbindung so langsam zutropfen, daß die Temperatur nicht über 3° anstieg. Die ölige Schicht wurde abgetrennt, die wäßr. Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt und aus den mit dem Öl vereinigten Chloroformlösungen das überschüss. Brom mit verd. Hydrogensulfatlauge entfernt. Die nunmehr fast farblose Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₅ 116–117°. Ausb. 54 g (67% d. Th.).

$C_4H_8BrNO_3$ (198.0) Ber. N 7.07 Gef. N 7.00

9. *2-Oximino-butanol-(1) (IX)*: Einer Lösung von 35 g Zinn(II)-chlorid und 1 g Salzsäure in 100 ccm Wasser ließ man eine Lösung von 10 g VIII in 10 ccm Methanol zutropfen, wobei sich das Reaktionsgemisch auf 35° erwärmte. Dann wurde noch 1 Stde. bei Raumtemperatur stehengelassen, mit 100 ccm Wasser verdünnt und die klare Lösung dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Lösungen hinterließen 0.5 g eines braunen Rückstandes. Die wäßr. Lösung wurde bis zur schwach alkalischen Reaktion mit Natriumcarbonat versetzt und der entstandene Zinnhydroxydschlamm fünfmal mit Äther extrahiert. Die vereinigten äther. Lösungen hinterließen 2 g eines gelben, öligen Rückstandes, der beim Anreiben mit dem Glasstab und Kühlen im Eis/Kochsalz-Bad kristallisierte. Der Kristallbrei wurde durch einen vorgekühlten Büchner-Trichter abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Äther/Petrol-äther umgefällt. Ausb. 0.4 g (7% d. Th.) IX. Schmp. 60–61° (Lit.¹²): 60–61°).

$C_4H_9NO_2$ (103.1) Ber. N 13.58 Gef. N 13.47

10. *β-Hydroxy-α-oximino-propiofenon (X)*

a) Eine Lösung von 2.0 g V und 2 ccm Eisessig in 20 ccm absol. Äther wurde 30 Min. mit 2.0 g feinpulverisiertem Silberacetat geschüttelt, abgesaugt, mit Äther gewaschen und die Isonitrosoverbindung aus der äther. Lösung mit verd. Kalilauge ausgeschüttelt. Nach 2stdg. Aufbewahren der alkalischen Lösung bei Raumtemperatur wurde sie nach Klären mit Tierkohle filtriert, mit Essigsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der äther. Lösung mit Natriumsulfat wurde der Äther abgedampft und der Rückstand im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd von der Essigsäure befreit. Das zurückbleibende Öl kristallisierte beim Anreiben mit dem Glasstab. Die Kristallmasse wurde auf Ton durch Auftropfen von wenig Benzol gereinigt. Ausb. 1.55 g (85% d. Th.). Schmp. 110° (aus Benzol) (Lit.¹³): 110–111°).

$C_9H_9NO_3$ (179.2) Ber. C 60.31 H 5.06 N 7.82 Gef. C 59.95 H 5.24 N 7.87

b) 2.0 g V wurden in 5 ccm Methanol gelöst und mit einer Lösung von 2.0 g wasserfr. Kaliumacetat in 15 ccm Methanol vermischt, wobei alsbald Kaliumchlorid ausfiel. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht stehengelassen, dann das Methanol i. Vak. abgedampft und der Rückstand in verd. Kalilauge gelöst. Die alkalische Lösung wurde, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 1.65 g (91% d. Th.) X.

11. *Oxalat des 2-Amino-1-phenyl-propandiols-(1.3) (II)*

a) In 20 ccm einer mit 100 ccm absol. Äther verdünnten 1*m* äther. Lösung von $LiAlH_4$ ließ man unter Rühren eine Lösung von 2.0 g X in 40 ccm absol. Äther eintropfen und erwärmte 10 Stdn. unter Rückfluß, bis der ausgefallene Niederschlag in eine feinpulverige Form übergegangen war. Dann wurde mit Wasser zersetzt und wie unter 2. weiter verfahren. Ausb.

¹²) A. KLING, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 140, 1345 [1905]; C. 1905 II, 117.

¹³) G. CARRARA, V. D'AMATS und M. BELLENGHI, Gazz. chim. ital. 80, 822 [1950].

2.0 g (84% d. Th.) II. Schmp. 219° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit dem in Versuch 2. erhaltenen Produkt war ohne Depression.

b) Eine Lösung von 2.4 g X in 100 ccm Methanol, 40 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig wurde nach Zusatz von 100 mg Platindioxyd bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war nach ca. 4 Stdn. beendet. Es wurde vom Platinschlamm abgesaugt, die Lösung i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Essigester gelöst und mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung ergab, aufgearbeitet wie unter 2., 2.2 g (78% d. Th.) Oxalat vom Schmp. 223° (Zers.). Der Misch-Schmp. mit dem in Versuch 2. erhaltenen Produkt war ohne Depression.

12. *Oxalate von DL-threo- und DL-erythro-2-Amino-1-phenyl-propandiol-(1.3)*: Man löste den Aminoalkohol in wenig Äthanol und ließ eine alkoholische Lösung von wasserfr. Oxalsäure zutropfen, solange noch ein Niederschlag ausfiel. Nach dem Kühlen im Eis/Kochsalz-Bad wurde abgesaugt und das Oxalat mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen. Ausb. fast quantitativ. *Oxalat der threo-Verbindung*: Schmp. 218–221° (Zers.) (aus 80-proz. Alkohol). *Oxalat der erythro-Verbindung*: Schmp. 226–230° (Zers.) (aus 80-proz. Alkohol). Der Misch-Schmp. der beiden Oxalate war ohne Depression.

ALFRED DORNOW und ARNO MÜLLER

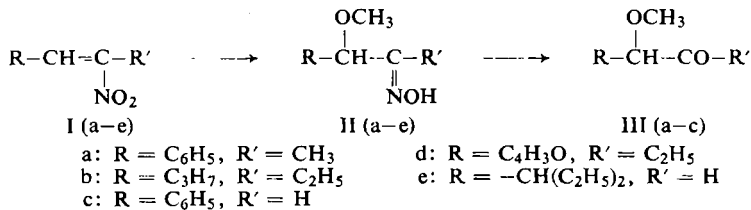
Über aliphatische Nitroverbindungen, XIX¹⁾

Über die Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
(Eingegangen am 24. Juli 1959)

Durch Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid in Methanol können je nach den Versuchsbedingungen entweder α -Methoxy-oxime oder gesättigte Nitroverbindungen und Oxime gewonnen werden. Die gleichen Produkte entstehen auch bei der Reduktion von 1.2-Dibrom-nitroverbindungen.

Vorstehend berichteten wir über die Reduktion einiger Bromnitroalkohole mit Zinn(II)-chlorid¹⁾. Wir vermuteten, daß dabei in gewissen Fällen unbeständige Nitroolefine als Zwischenprodukte auftreten. Diese Annahme war nicht zu beweisen, doch gab sie die Anregung, eine Reihe anderer, leicht zugänglicher Nitroolefine auf ihr Verhalten gegenüber Zinn(II)-chlorid zu untersuchen.



¹⁾ XVIII. Mittel.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 26 [1960], vorstehend.