

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

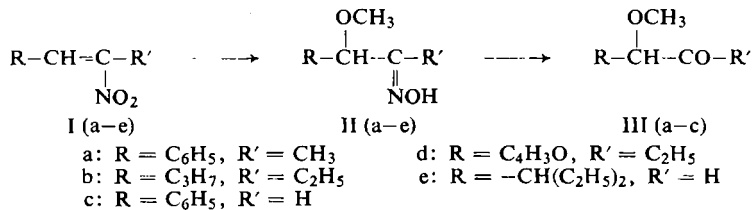
Über aliphatische Nitroverbindungen, XIX¹⁾

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.

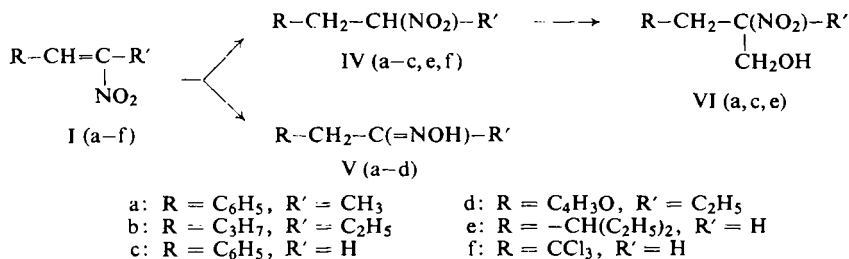


¹⁾ XVIII. Mittel.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 26 [1960], vorstehend.

Beim langsamen Zutropfen einer methanolischen Lösung von Zinn(II)-chlorid und Salzsäure zu einer gekühlten Lösung bzw. Suspension der Nitroolefine I in wäßrigem Methanol entstanden in glatter Reaktion und guten Ausbeuten α -Methoxy-oxime (II).

Zur Gewinnung der freien Methoxy-carbonylverbindungen (III) wurde ähnlich verfahren, wie D. NIGHTINGALE und J. R. JAMES²⁾ für die Umsetzung der unsubstituierten Ketoxime angegeben haben, nämlich durch Behandeln mit Säure und Formaldehyd.

Einen anderen Verlauf nahm die Reduktion, wenn man das Nitroolefin langsam in eine gekühlte Lösung von Zinn(II)-chlorid in wäßrigem Methanol eintrug. In diesem



Fälle wurden die entsprechenden gesättigten Nitroverbindungen, Oxime oder ein Gemisch der beiden Stoffe erhalten.

Das Mengenverhältnis der beiden Produkte war bei gleichen Versuchsbedingungen sehr von der Natur des betr. Nitroolefins abhängig, s. Tabelle.

Mengenverhältnis der bei der Reduktion verschiedener Nitroolefine gebildeten Produkte

Nitroolefin aus	Reakt.-Prod.	
	% Nitroverb. IV	% Oxim V
Benzaldehyd und Nitromethan	24	29
Benzaldehyd und Nitroäthan	46	20
n-Butyraldehyd und 1-Nitro-propan	12	79
Diäthylacetaldehyd und Nitromethan	75	0
Chloralhydrat und Nitromethan	63	0
Furfurol und 1-Nitro-propan	0	58

Die Trennung von Nitroverbindung und Oxim erfolgte entweder durch fraktionierte Destillation oder einfacher so, daß aus einer Lösung des Gemisches in Petroläther das Oxim durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid ausgefällt wurde. Einige der Nitroverbindungen wurden mit Formaldehyd zu Nitroalkoholen (VI) umgesetzt.

Die Überführung von Nitroolefinen in gesättigte Ketoxime ist bereits mit anderen Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und Essigsäure^{2,3)} oder Eisen und Salzsäure⁴⁾ durchgeführt und zu brauchbaren präparativen Methoden entwickelt worden. Demgegenüber bietet die Verwendung von Zinn(II)-chlorid keine besonderen Vorteile. Ein größeres praktisches Interesse dürfte dagegen die Bildung der gesättigten Nitrover-

2) J. Amer. chem. Soc. **66**, 352 [1944].

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

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

bindungen beanspruchen, denn die Reduktion von Nitroolefinen zu gesättigten Nitroverbindungen ist bisher nur mit komplexen Hydriden, wie Natriumborhydrid, Lithiumborhydrid, Lithiumtrimethoxyborhydrid und Lithiumaluminiumhydrid, gelungen⁵⁾, und die katalyt. Hydrierung ist nur bei Arylnitroolefinen⁶⁻⁹⁾ sowie den Nitroolefinen, die aus Aldosen und Nitromethan erhalten werden¹⁰⁾, durchgeführt worden.

Bemerkenswert ist, daß die Ausbeuten an Oximen gegenüber den gesättigten Nitroverbindungen nicht merklich zunehmen, wenn man einen Überschuß an Reduktionsmittel verwendet. Beim Versuch, Nitrocyclohexan und den aus ω -Nitrostyrol durch Anlagerung von Natriummethylat erhaltenen Nitroäther ($\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$) unter den gleichen Bedingungen zu reduzieren wie die Nitroolefine, wurden die Ausgangssubstanzen zurückerhalten. Dagegen erfolgte die Reduktion leicht, wenn man die Natriumsalze der betr. *aci*-Nitroverbindungen einsetzte. Unter schärferen Bedingungen hatten schon M. KONOWALOW¹¹⁾ sowie v. BRAUN und Mitarbb.^{12,13)} Alkalisalze von *aci*-Nitroverbindungen mit Zinn(II)-chlorid zu Oximen reduziert.

Möglicherweise treten auch bei der Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid *aci*-Nitroverbindungen als Zwischenprodukte auf, die sich durch 1.4-Addition bilden könnten. Zunächst würde ein Proton an ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe treten. Das entstehende Carbeniumion reagiert nun mit dem Reduktionsmittel zur *aci*-Nitroverbindung, die sich entweder in die gegen das Reduktionsmittel beständige Nitroverbindung umlagert oder zum unsubstituierten Oxim reduziert wird.

Erfolgt eine Anlagerung des Methanols an das Carbeniumion, so spaltet das gebildete Oxoniumion wieder ein Proton ab und wird an der *aci*-Nitrogruppe zum Oxim reduziert.

Bei diesen Reduktionen mit wäßrig-methanolischem Zinn(II)-chlorid spielt offenbar die Nitrogruppe eine wichtige Rolle, denn CC-Doppelbindungen können, auch wenn sie mit einer CO-Doppelbindung konjugiert sind, unter diesen Bedingungen nicht durch Zinn(II)-chlorid reduziert werden. Bei einem Versuch, Benzalacetophenon mit Zinn(II)-chlorid umzusetzen, wurde die Ausgangssubstanz zurückerhalten.

Außerdem muß bei der Bildung der Methoxy-oxime die Anlagerung von Methanol und die Reduktion gekoppelt sein, denn unter sonst gleichen Bedingungen gelang die Anlagerung von Methanol an Nitroolefine in Abwesenheit von Zinn(II)-chlorid nicht.

Im Zusammenhang mit der Reduktion der Nitroolefine wäre ferner das Verhalten ihrer Bromadditionsprodukte gegenüber Zinn(II)-chlorid zu erwähnen. Angeregt durch die Beobachtung, daß die Anlagerung von Brom an 3.3.3-Trichlor-1-nitro-propen-(1) eine Gleichgewichtsreaktion zu sein scheint, wurden einige 1.2-Dibrom-nitroverbin-

5) H. SHECHTER, D. E. LEY und E. B. ROBERSON, J. Amer. chem. Soc. **78**, 4984 [1956].

6) A. SONN und A. SCHELLENBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1513 [1917].

7) E. P. KOHLER und N. L. DRAKE, J. Amer. chem. Soc. **45**, 1281 [1923].

8) H. CERF DE MANUY, Bull. Soc. chim. France (5) **7**, 133 [1940].

9) Amer. Pat. 2483201 v. 27. 9. 49, Commercial Solvents Corp., C. D. HURD; C. A. **44**, 658 [1950].

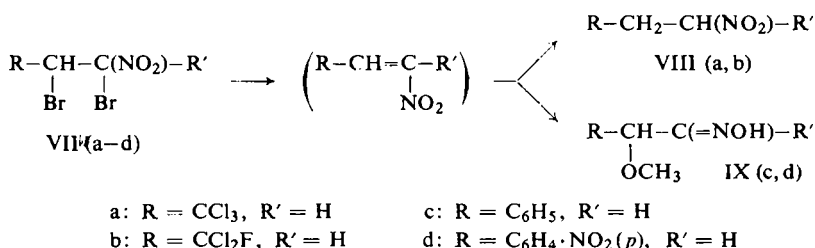
10) J. C. SOWDEN und H. O. L. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1048 [1947].

11) J. russ. physik.-chem. Ges. **30**, 960 [1898]; C. **1899** I, 597.

12) J. v. BRAUN und W. SOBECKI, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2526 [1911].

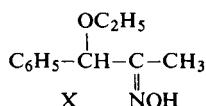
13) J. v. BRAUN und O. KRUBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **45**, 394 [1912].

dungen mit Zinn(II)-chlorid reduziert. Es entstanden dabei die gleichen Produkte, die auch bei der Reduktion der entsprechenden Nitroolefine zu erwarten wären, so daß anzunehmen ist, daß diese bei der Reduktion als Zwischenprodukte auftreten.



In praktischer Hinsicht ist die Bedeutung dieses Befundes im allgemeinen gering, da die 1.2-Dibromverbindungen aus Nitroolefinen gewonnen werden. In zwei Fällen erwies sich jedoch der Umweg über die Bromnitroverbindungen als vorteilhaft. So verharzte z. B. ω , p -Dinitro-styrol beim Versuch, es mit Zinn(II)-chlorid zu reduzieren; dagegen ergab die Bromanlagerungsverbindung in glatter Reaktion Methoxy-[p -nitrophenyl]-acetaldoxim (IX d). 1-Fluor-1.1-dichlor-3-nitro-propan (VIII b) konnte nur durch Reduktion von 1-Fluor-1.1-dichlor-2.3-dibrom-3-nitro-propan (VII b) gewonnen werden, da das entsprechende Nitroolefin (1-Fluor-1.1-dichlor-3-nitro-propen) nicht zugänglich war.

Verwendet man bei der Reduktion der Nitroolefine statt Methanol als Lösungsmittel Äthanol und läßt, wie bei der Bildung der Methoxy-oxime beschrieben, das Reduktionsmittel der vorgelegten äthanolischen Lösung bzw. Suspension des Nitroolefins zutropfen, so gelangt man hierbei, wie erwartet, zu dem entsprechenden Äthoxy-oxim (z. B. X).



Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *a*-Methoxy- α -phenyl-aceton-oxim (IIa): Einer Suspension von 80 g 2-Nitro-1-phenyl-propen-(1) (Ia)⁴⁾ in 100 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 116 g Zinn(II)-chlorid in 60 g Salzsäure und 60 ccm Methanol langsam im Laufe von 90 Min. zutropfen. Anschließend wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt, dann mit 750 ccm Wasser verdünnt und das dabei ausfallende Öl mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde dreimal mit verd. Salzsäure, dann mit Weinsäurelösung und Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand erstarrte beim Kühlen und Anreiben mit dem Glasstab zu einem Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet. Das Rohprodukt (66 g) wurde in einer Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser gelöst, nach dem Verdünnen mit 500 ccm Wasser mit Kohle behandelt, filtriert und aus dem Filtrat durch langsames Eintropfen von 20-proz. Essigsäure unter Kühlung das Oxim IIa in kristalliner Form ausgefällt. Die Kristalle wurden abgesaugt,

mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 58 g (66% d. Th.). Schmp. 59–61° (aus Petroläther).

$C_{10}H_{13}NO_2$ (179.2) Ber. N 7.82 Gef. N 8.08

2. *4-Methoxy-3-oximino-heptan (IIb)*: Einer Lösung von 33 g *3-Nitro-hepten-(3)* (Ib)¹⁴ in 100 ccm Methanol ließ man nach Zusatz von 15 ccm Wasser und 15 g Salzsäure unter Kühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 56 g Zinn(II)-chlorid und 10 g Salzsäure in 50 ccm Methanol zutropfen. Anschließend wurde noch einige Stdn. weitergerührt und dann über Nacht stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde in 300 ccm Wasser eingegossen und wie oben aufgearbeitet. *IIb* geht bei 112–114°/12 Torr über: 26 g (71% d. Th.).

$C_8H_{17}NO_2$ (159.2) Ber. C 60.36 H 10.77 N 8.80 Gef. C 60.21 H 10.48 N 8.98

3. *Methoxy-phenyl-acetaldoxim (IIc)*: Einer Suspension von 60 g *ω-Nitro-styrol* (Ic)¹⁴ in 150 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 89 g Zinn(II)-chlorid und 45 g Salzsäure in 50 ccm Wasser und 50 ccm Methanol langsam im Laufe von 90 Min. zutropfen. Anschließend wurde noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt und wie unter 2. aufgearbeitet. Bei der ersten Destillation gingen bei 110–124°/1.2 Torr 47 g (71% d. Th.) Rohprodukt über. Die Substanz ist nicht unzerstetzt destillierbar. Sdp._{1.0} 108°.

$C_9H_{11}NO_2$ (165.2) Ber. C 65.43 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.50 H 6.80 N 8.53

4. *1-Methoxy-2-oximino-1-furyl-(2)-butan (IIId)*: Einer Lösung von 17 g *2-Nitro-1-furyl-(2)-buten-(1)* (Id)¹⁴ in 100 ccm Methanol und 20 ccm Wasser ließ man unter Rühren und Kühlung im Eis/Kochsalz-Bad eine Lösung von 27 g Zinn(II)-chlorid und 12 g Salzsäure in 50 ccm Methanol zutropfen und arbeitete wie unter 2. auf. Sdp._{0.3} 85–86°. Ausb. 12.5 g (67% d. Th.) *IIId*.

$C_9H_{13}NO_3$ (183.2) Ber. C 59.00 H 7.15 N 7.65 Gef. C 59.27 H 7.37 N 7.97

5. *2-Methoxy-1-oximino-3-äthyl-pentan (IIe)*: Einer Lösung von 40 g *1-Nitro-3-äthyl-penten-(1)* (Ie)¹⁴ in 150 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 96 g Zinn(II)-chlorid in 45 g Salzsäure und 50 ccm Methanol zutropfen und arbeitete wie unter 2. auf. Sdp.₁₂ 105°. Ausb. 33 g (75% d. Th.) *IIe*.

$C_8H_{17}NO_2$ (159.2) Ber. N 8.80 Gef. N 9.12

6. *α-Methoxy-α-phenyl-aceton (IIIa)*: 5 g *IIa* wurden mit 50 ccm 8 n H_2SO_4 geschüttelt. Bevor sich die Substanz vollständig gelöst hatte, trübte sich die Lösung und schied ölige Tröpfchen ab. Nach Zusatz von 5 g Formalin wurde noch 5 Min. geschüttelt, dann einige Min. auf dem Wasserbad erhitzt, nach dem Abkühlen mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 103–104° (Lit.¹⁵): 107–108°/15 Torr). Ausb. 4 g (87% d. Th.) *IIIa*.

$C_{11}H_{12}O_2$ (164.2) Ber. C 73.17 H 7.37 Gef. C 73.37 H 7.29

Semicarbazon: Schmp. 157–158° (aus Methanol) (Lit.¹⁵): 157.5–158.5°).

$C_{11}H_{15}N_3O_2$ (221.3) Ber. N 18.98 Gef. N 19.16

7. *4-Methoxy-heptanon-(3) (IIIb)*: 10 g *IIb* wurden mit 100 ccm 8 n H_2SO_4 und 10 g Formalin wie unter 6. umgesetzt. Sdp.₁₂ 71°. Ausb. 7.5 g (83% d. Th.) *IIIb*.

$C_8H_{16}O_2$ (144.2) Ber. C 66.62 H 11.18 Gef. C 66.49 H 11.01

¹⁴) J. THIEF und S. HAECKEL, Liebigs Ann. Chem. **325**, 8 [1902].

¹⁵) T. J. TEMNIKOWA und E. N. KROPACHEWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **78**, 291 [1951]; C. A. **46**, 2009 [1952].

Semicarbazon: Schmp. 134–135° (aus Methanol).

$C_9H_{19}N_3O_2$ (201.3) Ber. N 20.88 Gef. N 21.01

8. *Methoxy-phenyl-acetaldehyd (IIIc)*: 10 g frisch dest. *IIIc* löste man in 50 ccm Methanol, gab 10 g Salzsäure und 10 g Formalin zu und beließ über Nacht bei Raumtemperatur. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, das ausfallende Öl mit Äther extrahiert, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und nach dem Abdampfen des Äthers der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 119–120°. Ausb. 3 g (33% d. Th.) *IIIc*.

$C_9H_{10}O_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 72.11 H 6.80

9. *1-Nitro-2-phenyl-äthan (IVc)* und *Phenylacetaldoxim (Vc)*: In eine auf –15° abgekühlte Lösung von 80 g Zinn(II)-chlorid und 25 g Salzsäure in 50 ccm Wasser und 150 ccm Methanol wurden unter kräftigem Rühren nach und nach im Laufe von 90 Min. 40 g *ω-Nitro-styrol* (Ic)¹⁴ eingetragen, wobei die Temperatur zwischen –15 und –10° gehalten wurde. Anschließend wurde noch 1 Stde. weitergerührt und wie üblich aufgearbeitet. Bei 113–120°/1.2 Torr gingen 26 g eines fast farblosen, leicht beweglichen Öles über, aus dem beim Kühlen im Eis/Kochsalz-Bad *Phenylacetaldoxim* (Vc) auskristallisierte. Dieses wurde durch einen vorgekühlten Büchner-Trichter abgesaugt und auf Ton getrocknet. Ausb. 1.2 g. Schmp. 103–104° (aus Äther) (Lit.¹⁶): 103°).

C_8H_9NO (135.2) Ber. N 10.37 Gef. N 10.31

Um das noch im Filtrat gelöste Phenylacetaldoxim vom Nitrophenyläthan zu trennen, wurde das Öl mit 25 ccm Acetanhydrid vermischt, ein Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und über Nacht stehengelassen. Das überschüss. Acetanhydrid wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand unter Kühlung in 50 ccm 5-proz. Natriummethylatlösung eingetragen. Diese Lösung wurde mit 100 ccm 2-proz. Kalilauge verdünnt und dreimal mit Äther extrahiert. Aus den äther. Lösungen wurden 8 g Benzylcyanid erhalten.

Die wäßrig-alkalische Lösung wurde unter Kühlung bei 0–5° mit verd. Essigsäure angesäuert und das dabei ausfallende Öl mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Das *1-Nitro-2-phenyl-äthan* (IVc) ging bei 108°/1.0 Torr als gelbliches, leicht bewegliches Öl über. Ausb. 9.5 g (24% d. Th.).

$C_8H_9NO_2$ (151.2) Ber. N 9.27 Gef. N 9.20

10. *2-Nitro-1-phenyl-propan (IVa)* und *Phenylacetonoxim (Va)*: In eine Lösung von 120 g Zinn(II)-chlorid und 50 g Salzsäure in 50 ccm Wasser und 200 ccm Methanol trug man bei –5° unter Rühren 81.5 g *2-Nitro-1-phenyl-propen-(1)* (Ia)⁴ in kleinen Portionen ein und rührte anschließend 1 Stde. lang weiter. Das Nitroolefin löste sich nicht vollständig. Es wurde abgesaugt und ergab nach dem Trocknen 15 g Ia zurück. Das Filtrat wurde wie unter 9. aufgearbeitet. Nach mehrmaligem Destillieren i. Vak. wurden zwei Fraktionen gewonnen. Das bei 106–108°/4 Torr übergehende gelbliche Öl stellte reines *2-Nitro-1-phenyl-propan* (IVa) dar (Lit.¹⁷): Sdp.₄ 103–104°. Ausb. 31 g (46% d. Th.).

$C_9H_{11}NO_2$ (165.2) Ber. C 65.43 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.68 H 6.37 N 8.56

Die höhersiedende Fraktion (109–116°/4 Torr) erstarrte zu einem Kristallbrei von *Phenylacetonoxim* (Va). Dieser wurde abgesaugt, die Kristalle auf Ton getrocknet. Ausb. 12 g (20% d. Th.). Schmp. 68–69° (aus Äther) (Lit.¹⁸): 68–70°. Der Misch-Schmp. mit einer authent. Probe war ohne Depression.

¹⁶) C. HARRIES und A. S. DE OSA, Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 843 [1904].

¹⁷) R. T. GILSDORF und F. F. NORD, J. Amer. chem. Soc. 74, 1839 [1952].

¹⁸) P. W. NEBER und A. v. FRIEDOLSHEIM, Liebigs Ann. Chem. 449, 121 [1926].

11. *3-Nitro-heptan (IVb) und 3-Oximino-heptan (Vb)*: Einer Lösung von 100 g Zinn(II)-chlorid und 40 g Salzsäure in 200 ccm Methanol ließ man unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 43 g *3-Nitro-hepten-(3)* (Ib)⁴⁾ in 50 ccm Methanol zutropfen. Anschließend wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt, mit Wasser auf 750 ccm verdünnt und wie oben mit Wasser/Äther aufgearbeitet. Der Rückstand wurde in 150 ccm Petroläther gelöst und Chlorwasserstoff eingeleitet, solange noch ein öliges Niederschlag ausfiel. Die Petrolätherlösung wurde dekantiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ging das *3-Nitro-heptan* (IVb) bei 82–84°/12 Torr über. Ausb. 5 g (12% d. Th.).

$C_7H_{15}NO_2$ (145.2) Ber. N 9.65 Gef. N 9.66

Das ölige Hydrochlorid des *3-Oximino-heptans* (Vb) wurde in Wasser gelöst und das beim Neutralisieren mit Natriumcarbonatlösung sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 112–113°. Ausb. 32 g (79% d. Th.).

$C_7H_{15}NO$ (129.2) Ber. C 65.07 H 11.70 N 10.84 Gef. C 64.92 H 11.58 N 10.81

12. *1-Nitro-3-äthyl-pentan (IVe)*: 40 g *1-Nitro-3-äthyl-penten-(1)* (Ie) wurden mit 120 g Zinn(II)-chlorid reduziert, wie in Versuch 11. beschrieben. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 99–100°. Ausb. 30 g (75% d. Th.) *IVe*.

$C_7H_{15}NO_2$ (145.2) Ber. C 57.90 H 10.41 N 9.65 Gef. C 58.13 H 10.55 N 9.79

13. *1.1.1-Trichlor-3-nitro-propan (IVf)*: 30 g *3.3.3-Trichlor-1-nitro-propen-(1)* (If) (s. unter 18.) wurden mit 60 g Zinn(II)-chlorid reduziert, wie in Versuch 11. beschrieben. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 98–101° (Lit.⁵⁾; Sdp.₃ 70–71.3°. Ausb. 19 g (63% d. Th.).

$C_3H_4Cl_3NO_2$ (192.4) Ber. C 18.73 H 2.10 N 7.28 Gef. C 18.94 H 2.15 N 7.40

14. *2-Oximino-1-furyl-(2)-butan (Vd)*: 17 g *2-Nitro-1-furyl-(2)-buten-(1)* (Id)⁴⁾ wurden mit 50 g Zinn(II)-chlorid reduziert, wie in Versuch 11. beschrieben. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁ 96–98° (Lit.⁴⁾; Sdp.₁₂ 119–120°. Ausb. 9 g (58% d. Th.).

$C_8H_{11}NO_2$ (153.2) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.15 Gef. C 62.82 H 7.19 N 9.13

15. *2-Nitro-3-phenyl-propanol-(1) (VIc)*: 7 g *1-Nitro-2-phenyl-äthan* (IVc) löste man in 30 ccm Methanol, gab 10 ccm Formalin zu, machte nach Zusatz einer Spur Phenolphthalein mit Natronlauge alkalisch, ließ über Nacht stehen und arbeitete mit Wasser/Äther auf. Bei 134°/1.4 Torr gingen 3.7 g *VIc* (44% d. Th.) über.

$C_9H_{11}NO_3$ (181.2) Ber. C 59.65 H 6.12 N 7.73 Gef. C 59.93 H 6.03 N 8.01

16. *2-Nitro-2-methyl-3-phenyl-propanol-(1) (VIa)*: 10 g *2-Nitro-1-phenyl-propan* (IVa) wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm Formalin wie unter 15. umgesetzt. Sdp._{0.8} 113–114°. Ausb. 8 g (68% d. Th.).

$C_{10}H_{13}NO_3$ (195.2) Ber. C 61.55 H 6.71 N 7.18 Gef. C 61.42 H 6.84 N 7.46

17. *2-Nitro-4-äthyl-hexanol-(1) (VIf)*: 10 g *1-Nitro-3-äthyl-pentan* (IVe) wurden in 30 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm Formalin wie unter 15. umgesetzt. Sdp.₁ 76–79°. Ausb. 9.5 g (79% d. Th.).

$C_8H_{17}NO_3$ (175.2) Ber. C 54.84 H 9.78 N 8.00 Gef. C 54.52 H 9.62 N 8.39

18. *3.3.3-Trichlor-1-nitro-propen-(1) (If)*: Einer Suspension von 125 g Phosphor(V)-chlorid in 300 ccm Chloroform ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 100 g *1.1.1-Trichlor-3-nitro-propanol-(2)*¹⁹⁾ in 100 ccm Chloroform zutropfen. Anschließend wurde

¹⁹⁾ F. D. CHATTAWAY und P. WITHERINGTON, J. chem. Soc. [London] 1935, 1178.

$\frac{1}{2}$ Stde. bei 30° weitergerührt und das Reaktionsgemisch mit dem überschüssigen Phosphor (V)-chlorid vorsichtig auf Eis gegossen. Die Chloroformlösung wurde bis zum Aufhören der Wärmeentwicklung mehrmals kräftig mit Eiswasser durchgeschüttelt, dann die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert, der Rest i. Vak. entfernt. Bei der anschließenden Vakuumdestillation ging ca. ein Drittel bei 89°/14 Torr (Ölbad 130°) über. Dann wurde die Ölbadtemperatur langsam gesteigert. Bei 180° war die Destillationsgeschwindigkeit schließlich sehr langsam geworden. Der Kolbeninhalt war jetzt dickflüssig, aber noch klar. Bei 185–190° wurde er dünnflüssig, färbte sich dunkelbraun, und der Rest des Destillates ging, während das Ölbad abkühlte, in rascher Tropfenfolge über. Das Destillat wurde fraktioniert. Sdp.₂₀ 93–94° (Lit.²⁰⁾: Sdp.₁₃ 80–81°. Ausb. 80 g (88% d. Th.) *If*.

$C_3H_2Cl_3NO_2$ (190.4) Ber. N 7.36 Gef. N 7.40

19. *1.1.1-Trichlor-2.3-dibrom-3-nitro-propan (VIIa)*: 19 g *3.3.3-Trichlor-1-nitro-propen-(1)* (*If*) wurden mit 16.5 g *Brom* vermischt und über Nacht in einem kalten Wasserbad stehen gelassen. Am anderen Tage wurde das überschüss. Brom durch einen feinen, unter vermindertem Druck durchgesaugten Luftstrom entfernt. Das so erhaltene Produkt stellte eine farblose, sehr viskose Flüssigkeit dar. Beim Aufbewahren färbte es sich schon nach einigen Stunden gelb und bläute dann Kaliumjodid/Stärke-Papier. Beim Versuch, die Substanz i. Vak. zu destillieren, zersetzte sie sich unter Bromabspaltung.

$C_3H_2Br_2Cl_3NO_2$ (350.3) Ber. N 3.99 Gef. N 4.07

20. *1-Fluor-1.1-dichlor-2.3-dibrom-3-nitro-propan (VIIb)*: 15 g pulverisiertes, trockenes *Antimon(III)-fluorid* wurden mit 11.5 g *Brom* und 26 g *VIIa* vermischt und auf dem Wasserbad unter Rückfluß erwärmt, bis zwischen 90 und 100° eine lebhafte Reaktion einsetzte. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit eiskalter 10-proz. Salzsäure versetzt, wobei unter Selbsterwärmung eine lebhafte Gasentwicklung erfolgte und sich ein dunkel gefärbtes Öl abschied. Dieses wurde ausgeäthert, die äther. Lösung mehrmals mit verd. Salzsäure, dann mit Weinsäurelösung, Hydrogensulfatlauge und Wasser gewaschen und nach dem Filtrieren mit Kohle das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₃ 113–115°. Ausb. 10 g (40% d. Th.) *VIIb*.

$C_3H_2Br_2Cl_2FNO_2$ (333.8) Ber. N 4.20 Gef. N 4.54

21. *1.1.1-Trichlor-3-nitro-propan (VIIIa)*: Einer Lösung von 44.5 g Zinn(II)-chlorid und 20 g Salzsäure in 50 ccm Wasser und 150 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 31 g *VIIa* in 50 ccm Methanol zutropfen und verfuhr weiter wie unter 11. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 98–101° (Lit.⁵⁾: Sdp.₃ 70–71.3°. Ausb. 11 g (65% d. Th.) *VIIIa*.

$C_3H_4Cl_3NO_2$ (192.4) Ber. N 7.28 Gef. N 7.40

22. *1-Fluor-1.1-dichlor-3-nitro-propan (VIIIb)*: Einer Lösung von 65 g Zinn(II)-chlorid und 1 g Salzsäure in 75 ccm Wasser und 150 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 28 g *VIIb* in 30 ccm Methanol zutropfen und verfuhr weiter wie unter 11. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbliebene Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 87–89°. Ausb. 10 g (68% d. Th.) *VIIIb*.

$C_3H_4Cl_2FNO_2$ (176.0) Ber. C 20.47 H 2.29 N 7.96 Gef. C 20.09 H 2.20 N 7.80

23. *Methoxy-phenyl-acetaldoxim (IXc)*: Einer Suspension von 24 g *1.2-Dibrom-1-nitro-2-phenyl-äthan* (*VIIc*)²¹⁾ in 50 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 38.5 g Zinn(II)-chlorid und 17 g Salzsäure in 50 ccm Methanol zutropfen und

²⁰⁾ H. IRVING und H. I. FULLER, J. chem. Soc. [London] 1948, 1989.

²¹⁾ B. PRIERS, Liebigs Ann. Chem. 225, 349 [1884].

verfuhr weiter wie unter 2. Bei der ersten Destillation gingen 6.8 g (53% d. Th.) bei 136–142°/14 Torr über. *IXc* ist nicht unzersetzt destillierbar. Sdp.₁₄ 137°.

$C_9H_{11}NO_2$ (165.2) Ber. N 8.48 Gef. N 8.89

24. *Methoxy-[p-nitro-phenyl]-acetaldoxim (IXd)*: Einer Suspension von 39 g *1,2-Dibrom-1-nitro-2-[p-nitro-phenyl]-äthan* (VIIId)²¹⁾ in 70 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 57 g Zinn(II)-chlorid und 25 g Salzsäure in 50 ccm Methanol zutropfen. Während die Kristalle der Bromnitroverbindung langsam in Lösung gingen, kristallisierten sehr feine Nadelchen aus, bis das Reaktionsgemisch zu einem festen Kristallbrei erstarrte, so daß noch 20 ccm Methanol zugegeben werden mußten. Anschließend beließ man noch 1/2 Stde. bei Raumtemperatur, saugte ab, wusch zuerst mit wäßrig-methanol. Salzsäure, dann mit Wasser und trocknete die Kristalle auf Ton. Ausb. 19 g (82% d. Th.) *IXd*. Schmp. 145–147° (aus Benzol/Petroläther). Die Substanz zersetzte sich in unreinem Zustande rasch beim Erwärmen. Die Hauptmenge des Rohproduktes verharzte beim Versuch, es aus Methanol umzukristallisieren.

25. *α-Äthoxy-α-phenyl-aceton-oxim* ²²⁾ (*X*): Einer Suspension von 40 g *2-Nitro-1-phenyl-propen-(1)* (*Ia*)⁴⁾ in 50 ccm Äthanol ließ man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 58 g Zinn(II)-chlorid in 30 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Äthanol langsam im Laufe von 1 1/2 Stdn. zutropfen. Anschließend wurde noch 1 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt und wie üblich (vgl. Nr. 1) aufgearbeitet: 25 g *X* (42% d. Th.) mit Sdp._{0.7} 117°.

$C_{11}H_{15}NO_2$ (193.2) Ber. C 68.38 H 7.82 N 7.25 Gef. C 68.22 H 7.85 N 7.51

26. *Versuch zur Anlagerung von Methanol an 2-Nitro-1-phenyl-propen-(1) (Ia) in Abwesenheit von Zinn(II)-chlorid*: Der Suspension von 20 g *Ia* in 80 ccm Methanol ließ man unter Rühren und Kühlung 30 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Methanol im Laufe von 1 1/2 Stdn. zutropfen. Es wurde noch 1 Stde. unter Kühlung und 2 Stdn. bei Raumtemperatur weitergerührt, dann vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit 750 ccm Wasser verdünnt. Der ausfallende Niederschlag wurde abgetrennt. Beide Feststoffe erwiesen sich nach Schmp. und Misch-Schmp. als unverändertes Ausgangsmaterial (Schmp. 65°) und wogen zusammen 20 g.

²²⁾ Die Versuche 25 und 26 wurden von H. D. JORDAN ausgeführt.