

ALFRED DORNOW und ARNO MÜLLER

Über aliphatische Nitroverbindungen, XX¹⁾

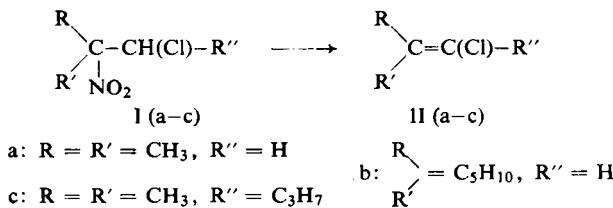
Über die Abspaltung der Nitrogruppe
aus tertiären Nitroverbindungen

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

Bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *vic.* Chlor-nitro-Verbindungen mit tertiär gebundener Nitrogruppe wird salpetrige Säure abgespalten. Dabei entstehen in guter Ausbeute Chlorolefine.

Tertiäre Nitroverbindungen gelten im allgemeinen gegenüber basischen Reagenzien als beständig. Sie spalten, wie O. v. SCHICKH²⁾ fand, dann die Nitrogruppe als Nitrit unter Ausbildung einer Doppelbindung ab, wenn sie elektronenanziehende Gruppen enthalten, wie dies bei den aus Nitroalkanen und Maleinsäureestern zu erhaltenden Nitrodicarbonsäureestern der Fall ist.

Bei Versuchen mit 1-Chlor-2-nitro-2-methyl-propan (Ia) stellten wir nun fest, daß das Halogen sehr fest gebunden ist, während die Nitrogruppe beim Erhitzen mit Natriummethylatlösung leicht als Nitrit herausgespalten werden kann. Das entstandene 1-Chlor-2-methyl-propen-(I) (IIa) konnte in guter Ausbeute isoliert werden. Ebenso leicht verlief die Umsetzung von 1-Nitro-1-chlormethyl-cyclohexan (Ib) und 3-Chlor-2-nitro-2-methyl-hexan (Ic) zu Chlormethylen-cyclohexan (IIb) bzw. 3-Chlor-2-methyl-hexen-(2) (IIc). Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion allgemeiner Anwendbarkeit fähig ist.



Die als Ausgangssubstanzen dienenden Chlornitroverbindungen I waren aus den entsprechenden Nitroalkoholen durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Gegenwart von Pyridin leicht zu erhalten^{3,4)}.

Die überraschend glatt verlaufende Abspaltung der Nitrogruppe aus *vic.* Chlor-nitro-alkanen mit tertiär gebundener Nitrogruppe legte den Gedanken nahe, diese

¹⁾ XIX. Mitteil.: A. DORNOW und A. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 32 [1960], vorstehend.

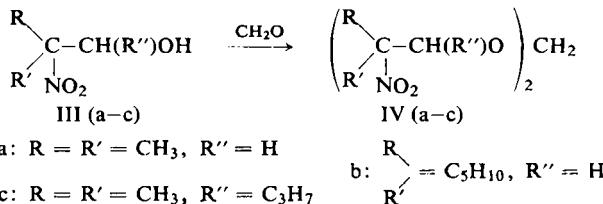
²⁾ Angew. Chem. 62, 555 [1950].

³⁾ Vgl. G. DARZENS, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 152, 1315 [1911].

⁴⁾ Vgl. E. A. H. FRIEDHEIM, Amer. Pat. 2397358 v. 26. 3. 46, S. P. LINGO; C. A. 40, 3766 [1946].

auch bei Derivaten der den Chlornitroverbindungen zugrunde liegenden Nitroalkohole zu versuchen, um so zu Derivaten des Vinylalkohols und durch deren Verseifung zu Aldehyden und Ketonen zu gelangen.

Die Essigsäureester erwiesen sich hierfür als ungeeignet, da sie sehr rasch verseift werden, bevor die Nitrogruppe abgespalten wird. Eine größere Beständigkeit gegenüber Natriummethylat versprachen die Formaldehyd-di-acetale der Nitroalkohole. Acetale von Nitroalkoholen waren anscheinend bisher nicht bekannt. Sie konnten durch Erhitzen der betr. Nitroalkohole mit Paraformaldehyd und Chlorwasserstoff leicht erhalten werden. Die gewünschte Eliminierung der Nitrogruppe gelang jedoch nicht.



Für die Überlassung der Verbrennungsapparatur danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Herrn CHRISTIAN FELJE für die Ausführung der Analysen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *1-Chlor-2-nitro-2-methyl-propan (Ia)*: Einer Lösung von 119 g *2-Nitro-2-methyl-propanol-(1)* (IIIa) und 79 g Pyridin in 400 ccm CCl_4 ließ man unter Röhren und Kühlung 125 g *Thionylchlorid* in 200 ccm CCl_4 so langsam zutropfen, daß dabei die Temperatur nicht über 10° anstieg. Der entstandene Kristallbrei wurde noch $1/2$ Stde. bei Raumtemperatur weitergeführt, dann das Lösungsmittel vom Wasserbad abdestilliert und der ölige Rückstand 1 Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt (SO_2 -Entwicklung!). Das dunkelbraune Öl wurde mit 250 ccm Wasser gewaschen und im Wasserdampfstrom destilliert. Mit 400 ccm Wasser gingen 138 g eines gelblichen Öles über. Dieses wurde nach dem Trocknen mit CaCl_2 über eine Widmer-Kolonne i. Vak. destilliert. $\text{Sdp.}_{12} 70 - 71^\circ$. Ausb. 126 g (92% d. Th.) *Ia*.

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ClNO}_2$ (137.6) Ber. N 10.18 Gef. N 10.30

2. *1-Nitro-1-chlormethyl-cyclohexan (Ib)*: Ganz analog wurden 120 g *1-Nitro-1-hydroxy-methyl-cyclohexan* (IIIb) in 60 g Pyridin und 400 ccm CCl_4 mit 92 g *Thionylchlorid* in 200 ccm CCl_4 umgesetzt und aufgearbeitet. Anstelle der Wasserdampfdestillation wurde bei aufgesetztem Rückflußkühler Wasserdampf eingeblasen, bis das Volumen um ca. 300 ccm zugenommen hatte. Dann wurde das Öl in Chloroform aufgenommen, das Lösungsmittel, ohne zu trocknen, abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert (Ölbad bis 180°). Das Destillat wurde nochmals fraktioniert: 107 g (80% d. Th.) *Ib* mit $\text{Sdp.}_4 105^\circ$.

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (177.6) Ber. C 47.32 H 6.81 N 7.89 Gef. C 47.41 H 7.00 N 8.23

3. *3-Chlor-2-nitro-2-methyl-hexan (Ic)*: 50 g *2-Nitro-2-methyl-hexanol-(3)* (IIIc)⁵⁾ wurden mit 24.5 g Pyridin und 39 g *Thionylchlorid* wie unter 2. umgesetzt. Statt des Einblasens von Wasserdampf wurde hier jedoch nur 1 Stde. mit Wasser auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. $\text{Sdp.}_{12} 116 - 117^\circ$. Ausb. 22 g (40% d. Th.) *Ic*.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$ (179.7) Ber. N 7.79 Gef. N 8.03

⁵⁾ J. F. BOURLAND und H. B. HASS, J. org. Chemistry 12, 705 [1947].

4. *1-Chlor-2-methyl-propen-(1) (IIa)*: 50 g *Ia* wurden mit einer Lösung von 13 g Natrium in 150 ccm Methanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Es schied sich alsbald ein Niederschlag von Natriumnitrit aus. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt zusammen mit dem Methanol langsam über einen kleinen Fraktionieraufsatzz abdestilliert. Das Destillat wurde in 500 ccm Eiswasser eingegossen, das sich abscheidende Öl mit Dibutyläther extrahiert, die vereinigten Dibutylätherlösungen mit CaCl_2 getrocknet bzw. von Methanol befreit und schließlich über eine Widmer-Kolonne destilliert. Sdp. 67°. Ausb. 27 g (82% d. Th.) *IIa*.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ (90.6) Ber. C 53.05 H 7.80 Gef. C 52.83 H 8.74

5. *Chlormethylen-cyclohexan (IIb)*: In einer Lösung von 20 g Natrium in 200 ccm Methanol verteilt man 60 g *Ib* durch kräftiges Schütteln möglichst fein und erhitzte das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter Rückfluß, wobei sich ein dicker Kristallbrei abschied. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und das sich dabei abscheidende Öl mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten äther. Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel sehr langsam über eine Widmer-Kolonne abdestilliert und schließlich der Rückstand über die gleiche Kolonne i. Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 50°. Ausb. 32 g (74% d. Th.) *IIb*.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Cl}$ (130.6) Ber. C 64.37 H 8.49 Gef. C 64.62 H 8.47

6. *3-Chlor-2-methyl-hexen-(2) (IIc)*: 12.5 g *Ic* wurden mit einer Lösung von 5 g Natrium in 50 ccm Methanol wie unter 5. umgesetzt. Sdp.₁₆ 72–74°. Ausb. 3 g (33% d. Th.) *IIc*.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ (132.6) Ber. C 63.87 H 9.96 Gef. C 63.74 H 9.80

7. *2-Nitro-2-methyl-propanol-(1) (IIIa)*: 267 g *2-Nitro-propan* erwärmte man auf 35° und trug nach Zusatz von 2 ccm Natriummethylatlösung unter Röhren 93 g *Paraformaldehyd* nach und nach in kleinen Portionen ein. Durch gelegentliches Kühlen wurde dabei die Temperatur bei 45–50° gehalten. Anschließend wurde noch 1 ccm Natriummethylat zugegeben und 15 Min. auf 90° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure genau neutralisiert und dann über einen kurzen Fraktionieraufsatzz i. Vak. destilliert. Bei 93–94°/13 Torr gingen 325 g (91% d. Th.) *IIIa* als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage (z. T. schon im Luftkühler) erstarrte. Schmp. 88° (aus Tetrachlorkohlenstoff) (Lit.⁶⁾: 89.5–90°.

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_3$ (119.1) Ber. N 11.76 Gef. N 11.80

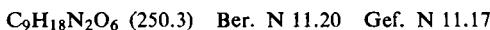
8. *1-Nitro-1-hydroxymethyl-cyclohexan (IIIb)*: 129 g *Nitrocyclohexan* erwärmte man auf 70° und trug nach Zusatz von 2 ccm Natriummethylatlösung unter Röhren 31 g *Paraformaldehyd* in kleineren Portionen ein. Dieser löste sich nur langsam und ohne merkliche Wärmeentwicklung. Durch Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die Temperatur auf 70–80° gehalten. Anschließend wurde noch 1 Stde. bei 80° weitergeführt und dann über Nacht stehengelassen. Am anderen Tage wurde das Reaktionsgemisch mit einigen Tropfen Salzsäure genau neutralisiert und dann i. Vak. destilliert. Ausb. 148 g (93% d. Th.) *IIIb*. Sdp._{2.5} 117° (Lit.²⁾: Sdp.₅ 122°).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (159.2) Ber. C 52.83 H 8.23 N 8.80 Gef. C 53.04 H 8.41 N 8.92

9. *Formaldehyd-bis-[2-nitro-2-methyl-propylacetal] (IVa)*: 45 g *2-Nitro-propan* wurden mit 20 g *Paraformaldehyd* wie unter 7. umgesetzt. Das alkalische Reaktionsgemisch wurde mit 45 ccm Benzol verdünnt, es wurde 5 g *Paraformaldehyd* zugegeben und nach Einkleben von einigen Blasen HCl unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem sich der *Paraformaldehyd* gelöst hatte, wurde das bei der Reaktion gebildete Wasser abgetrennt, ein Teil des Lösungsmittels auf dem Wasserbad abdestilliert und nach weiterem Zusatz von

⁶⁾ B. M. VANDERBILT und H. B. HASS, Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **32**, 34 [1940]; C. A. **34**, 1304 [1940].

20 ccm trockenem Benzol, 7 g Paraformaldehyd und Einleiten von einigen Blasen HCl erneut bis zur Lösung des Paraformaldehyds erwärmt. Anschließend befreite man das Reaktionsgemisch i. Vak. vom Lösungsmittel und ließ den Rückstand unter kräftigem Rühren in gekühlte alkoholische Kalilauge (5 g KOH) eintropfen. Die Lösung verdünnte man vorsichtig mit Wasser, impfte beim Auftreten der ersten Trübung mit einigen Acetalkristallen an und ließ dann unter Rühren langsam Wasser zutropfen, bis sich das gesamte Acetal kristallin abgeschieden hatte. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton von einer geringen ölichen Beimengung befreit. Ausb. 51 g (81% d. Th.) IVa. Schmp. 66–68° (Methanol).



10. *Formaldehyd-bis-[(1-nitro-cyclohexyl)-methylacetal] (IVb):* 129 g *Nitrocyclohexan* wurden mit 35 g *Paraformaldehyd* wie unter 8. im alkalischen Medium zum Nitroalkohol kondensiert, dann mit weiteren 30 g *Paraformaldehyd* wie unter 9. zum Acetal umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. ließ man den Rückstand unter kräftigem Rühren in gekühlte alkoholische Kalilauge (10 g KOH) eintropfen. Nach vorsichtigem Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung wurde mit Kohle filtriert, das ölige Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und in Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und getrocknet. Der Rückstand erstarnte im Kühlschrank zu einem Kristallbrei. Dieser wurde abgesaugt und auf Ton von anhaftenden ölichen Anteilen befreit. Aus dem Filtrat wurden i. Vak. die leichter flüchtigen Bestandteile abdestilliert, wonach aus dem Rückstand eine zweite Kristallfraktion gewonnen werden konnte. Rohausb. 120 g (73% d. Th.) IVb. Schmp. 56–57° (aus Methanol).



11. *Formaldehyd-bis-(2-nitro-2-methyl-hexyl-(3)-acetal] (IVc):* 50 g *2-Nitro-2-methyl-hexanol-(3)* (IIIc)⁵ löste man in 100 ccm trockenem Benzol, leitete einige Blasen HCl ein und erhitzte nach Zugabe von 6 g *Paraformaldehyd* am Rückflußkühler mit angeschlossenem Wasserabscheider. In diesem sammelte sich alsbald das bei der Reaktion gebildete Wasser. Nach 3 Stdn. wurden weitere 3 g *Paraformaldehyd* zugegeben, HCl eingeleitet und nochmals 3 Stdn. erhitzt. Nachdem die Hauptmenge des Lösungsmittels i. Vak. entfernt worden war, ließ man den Rückstand unter kräftigem Rühren in gekühlte alkoholische Kalilauge (5 g KOH) eintropfen. Das beim Verdünnen der Lösung mit Wasser ausfallende Öl wurde mit Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Wasser gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert. Sdp._{1,5} 183–184°. Ausb. 15.5 g (30% d. Th.) IVc.



Gegenüber Natriummethylatlösung zeigten IVa–c die erwartete Beständigkeit. Allerdings wurde auch die Nitrogruppe nicht abgespalten. Nach mehrstündigem Erhitzen in Natriummethylatlösung kristallisierten die festen Acetale IVa und IVb beim Abkühlen unverändert aus. Bei anhaltendem Erhitzen unter Rückfluß trat allmählich Verharzung ein, ohne daß im Reaktionsgemisch Nitrit nachgewiesen werden konnte.

Beim Erhitzen der Acetale mit Natronkalk erfolgte oberhalb von 200° eine lebhafte Reaktion, die jedoch von Zersetzungerscheinungen begleitet war. Aus den Flüssigkeiten, die dabei unter verminderter Druck abdestilliert wurden, konnten keine einheitlichen Produkte gewonnen werden.