

YEH & JAFFÉ<sup>8)</sup> gemessenen Wert von  $-2,90$  überein<sup>23)</sup>. Eine mehr qualitative Bestimmung der Basizitäten von I, II und V in den für die spektroskopischen Messungen verwendeten Systemen Feinsprit/Perchlorsäure (Vol.-Verh. 1:4) bestätigt die Sequenz der weiter oben angegebenen  $pK_a$ -Werte.

F. GERSON und E. HEILBRONNER danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### SUMMARY

The structure IVa, proposed by JAFFÉ, GARDNER and SI-JUNG YEH for the conjugate acid of *trans*-azobenzene, is shown to be untenable. Experimental evidence of various kinds proves that in the conjugate acids of *cis*- and *trans*-azobenzene the *cis*- and *trans*-configurations are retained.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich  
Laboratorium voor Organische Chemie,  
Technische Hogeschool, Delft (Nederland)

---

<sup>23)</sup> Bestimmt man in gleichen Systemen (Äthanol/Schwefelsäure-Gemische, die 20% Äthanol enthalten) die Gew.-Proz.  $H_2SO_4$  durch Messungen der Dichte<sup>4)</sup> und berechnet daraus die Normalität der Säure, so erhält man nach der  $H_0$ -Funktion von SI-JUNG YEH & JAFFÉ<sup>8)</sup>  $pK_a$ -Werte, welche durchwegs um 0,20 Einheiten negativer sind als die oben angegebenen (z. B. für *trans*-Azobenzol  $-3,15$  statt  $-2,95$ ).

---

## 232. Zur Chemie des Nitroäthylens

von H. Hopff und M. Capaul

(12. IV. 60)

WIELAND & SAKELLARIOS<sup>1)</sup> beschrieben als erste 1919 eine Herstellungsmethode für Nitroäthylen und erkannten seine grosse Polymerisationstendenz und Anlagerungsfähigkeit. Seine Polymerisation wurde in neuester Zeit durch VOFSI & KATCHALSKY<sup>2) 3)</sup> untersucht. Anlagerungsreaktionen mit Nitroäthylen wurden bisweilen in den Publikationen über die Nitroolefine erwähnt, jedoch nicht eingehend behandelt.

In der vorliegenden Arbeit wurden vorerst die Synthese und die Stabilisierung des Nitroäthylens studiert sowie dessen physikalische Eigenschaften festgelegt. Anschliessend wurden die Anlagerungsreaktionen von Aminen und Alkoholen an diese interessante Vinylverbindung systematisch untersucht.

**Herstellung von Nitroäthylen.** – Das hierzu benötigte 2-Nitroäthanol wurde zweckmässig durch Kondensation von Nitromethan mit Formaldehyd nach GORSKI & MAKAROW<sup>4)</sup> erhalten. Nach eingehender Untersuchung der direkten Wasserabspaltung aus Nitroäthanol gaben wir der Methode der indirekten Wasserabspaltung den Vorzug. In Abweichung der bisherigen Praxis destillierten wir das in der Hitze

---

<sup>1)</sup> H. WIELAND & E. SAKELLARIOS, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 898 (1919).

<sup>2)</sup> D. VOFSI & A. KATCHALSKY, Ricerca sci., Suppl. A25, 169 (1955).

<sup>3)</sup> D. VOFSI & A. KATCHALSKY, J. Polymer Sci. 26, 127 (1957).

<sup>4)</sup> I. M. GORSKI & S. P. MAKAROW, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 996 (1934).

zersetzliche 2-Nitroäthanol nicht, sondern veresterten direkt das Gemisch der durch Formalisierung von Nitromethan entstandenen Alkohole. Günstige Dosierung der Ansätze drängt die mehrfache Hydroxymethylierung stark zurück. Als Veresterungskomponente wurde im Zusammenhang mit der Nitroäthylenherstellung bisher nur Essigsäure verwendet. Die der Krackung nachfolgende quantitative Abtrennung der Säure vom Nitroäthylen erwies sich aber nur mit schlechter Ausbeute durchführbar. Deshalb wurden hier noch das 2-Nitroäthyl-benzoat, -butyrat und -propionat untersucht. Das letztere ergab die günstigsten Resultate. Durch die verbesserte und vereinfachte Darstellung der Ester gewinnt das von GOLD<sup>5)</sup> patentierte Pyrolyseverfahren an Bedeutung. Zur Trennung der Pyrolysegemische wurden bisher die Essigsäure-Nitroäthylen-Gemische bei 80 Torr destilliert, aber bei dem infolge geringen Trenneffektes erforderlichen mehrmaligen Durchsatz waren die Verluste durch thermische Zersetzung und Polymerisation sehr gross. Bei Benutzung anderer Ester ist der Siedepunktunterschied bei 11 Torr zwischen Carbonsäure und Nitroäthylen grösser, z. B. beim Propionat 42,6° gegenüber 19,6° beim Acetat. Die Verluste infolge thermischer Zersetzung und Polymerisation liessen sich durch Erhöhen des Vakuums auf 11 Torr vermindern, wobei Badtemperaturen von 30–40° genügten. Die ganze Fraktionierkolonne wurde auf 0° gehalten und das Nitroäthylen unter Trockeneiskühlung kondensiert.

Tabelle 1 gibt eine Gegenüberstellung der Ausbeuten und wichtigen Daten der einzelnen Synthesestufen der verschiedenen Ester. In allen Fällen wurde ein 10fach molarer Nitromethanüberschuss, bezogen auf den eingesetzten Formaldehyd, verwendet und das Reaktionsgemisch ohne vorherige Abtrennung der mehrfach hydroxymethylierten Nitromethane verestert. Die Fraktionierung des Benzoates wurde wegen beginnender Sublimation nicht weiter verfolgt. Für die Gesamtausbeute an polymerenfreiem, reinem Nitroäthylen resultiert nach unserem Verfahren der höchste Wert über das Propionat mit 43%.

Tabelle 1. *Nitroäthylensynthese aus Nitromethan und Formaldehyd über verschiedene Nitroäthylester*

2-Nitroäthyl-	Kondensation und Veresterung	Pyrolyse			Fraktionierung bei 11 Torr			Gesamt- ausbeute
	Ausbeute *)	Durchsatz	Temp.	Ausbeute	$\Delta$ Sdp.	Bad- Temp.	Ausbeute	
acetat	61%	50 g/Std.	240°	90%	19,6°	38°	<70%	<38%
propionat	60%	50 g/Std.	240°	90%	42,6°	40°	80%	43%
butyrat	55%	40 g/Std.	250°	65%	65,0°	55°	55%	20%
benzoat	56%	30 g/Std.	260°	40%	150,5°	—	—	—
*) bezogen auf Formaldehyd								

**Eigenschaften des Nitroäthylens.** – Abgesehen von Hinweisen auf äusserlich wahrnehmbare Eigenschaften wie gelbe Farbe, tränenerregende Reizwirkung und Polymerisationstendenz, sind in der Literatur nur wenige Angaben über Siedepunkte, Brechungsindices<sup>2)</sup> und Dichte<sup>1)</sup> zu finden.

<sup>5)</sup> M. H. GOLD, J. Amer. chem. Soc. 68, 2544 (1946); AP. 2 414 594 (1944).

*Dampfdruck* (s. Dampfdruckgerade, Fig. 1). Bemerkenswert ist, dass die in der Literatur<sup>1)</sup>\*) erwähnten Destillationsdaten bei 67, 80 und 720 Torr, in gleicher Weise gestrichelt dargestellt, die gleiche Neigung von 38° ergeben, welche das Mass für die Verdampfungswärme darstellt. Dass letztere Gerade etwas tiefer verläuft, ist auf Wärmeverluste zurückzuführen, die bei Destillationen mit der üblichen Temperaturmessung nicht zu umgehen sind.

Auf Grund der Dampfdruckgeraden konnten die günstigsten Destillationsbedingungen für die Pyrolysegemische ermittelt werden.

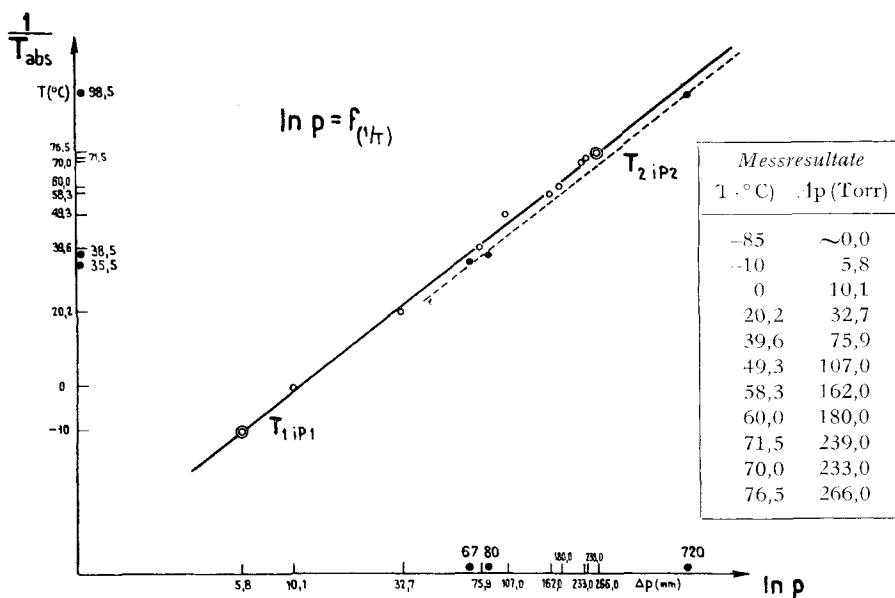


Fig. 1. Dampfdruckgerade von Nitroäthylen

*Verdampfungswärme* (nach CLAUSIUS-CLAPEYRON aus zwei beliebigen Punkten der Dampfdruckgeraden berechnet):

$$\Delta H = 0,088 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}.$$

*Dichte*  $d = 1,1389$  (0°);  $1,1212$  (13,8°);  $1,1131$  (20°). Daraus kann die Temperatur-Abhängigkeit berechnet werden:

$$d_4^t = 1,139 - 0,0012 \text{ g} \cdot t \quad (0-20^\circ).$$

*Brechungsindex*  $n_D = 1,4350$  (0°);  $1,4329$  (10°);  $1,4282$  (20°);  $1,4225$  (30°). Für die Temperatur-Abhängigkeit zwischen 10° und 30° resultiert:

$$n_D^t = 1,4381 - 0,00052 \cdot t \quad (10-30^\circ).$$

*Molekularrefraktion* (nach LORENTZ-LORENZ):  $R_M = 16,892 \text{ cm}^3$ .

*Exaltation*:  $0,369 \text{ cm}^3$ . Darin kommt der ungesättigte Charakter des Nitroäthylens infolge der konjugierten Doppelbindung zum Ausdruck.

*Dichte des flüssigen Nitroäthylens beim Siedepunkt (760 Torr)* (aus der Molekularrefraktion nach HERZ berechnet) näherungsweise 0,91.

*Schmelzpunkt*:  $-55,5^\circ \pm 1^\circ$ .

*Absorptionsspektren* (Fig. 2 und 3). Im IR. treten besonders die Schwingungen der Nitrogruppe durch starke Absorption in den Bereichen  $1500-1560 \text{ cm}^{-1}$  und  $1250-1360 \text{ cm}^{-1}$  hervor, die ihren asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen entsprechen. Konjugation erhöht die Frequenzen, so bei Aromaten auf  $1530$  und  $1360 \text{ cm}^{-1}$ , wo auch die entsprechende Nitro-

\*) G. D. BUCKLEY & C. W. SCAIFE, J. chem. Soc. 1947, 1471.

äthylen-Absorption vorliegt. Mit zunehmender Elektronegativität der Substitution rücken die Valenzschwingungen auseinander, und es ist eine Bande bei  $1270\text{ cm}^{-1}$  bekannt, die auch hier auftritt.

Im UV. steht die Absorptionskurve ganz im Zeichen der konjugierten Doppelbindung. Butadien  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  hat ein Absorptionsmaximum bei  $210\text{ m}\mu$ ; dessen Substitutionsprodukt Isopren  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$  besitzt ein Maximum bei  $215\text{ m}\mu$  mit einer Intensität zwischen  $\log \epsilon = 3,8$  und  $4,2$ , und

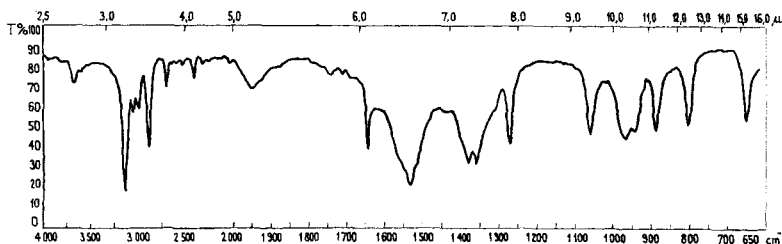


Fig. 2. IR.-Spektrum von Nitroäthylen

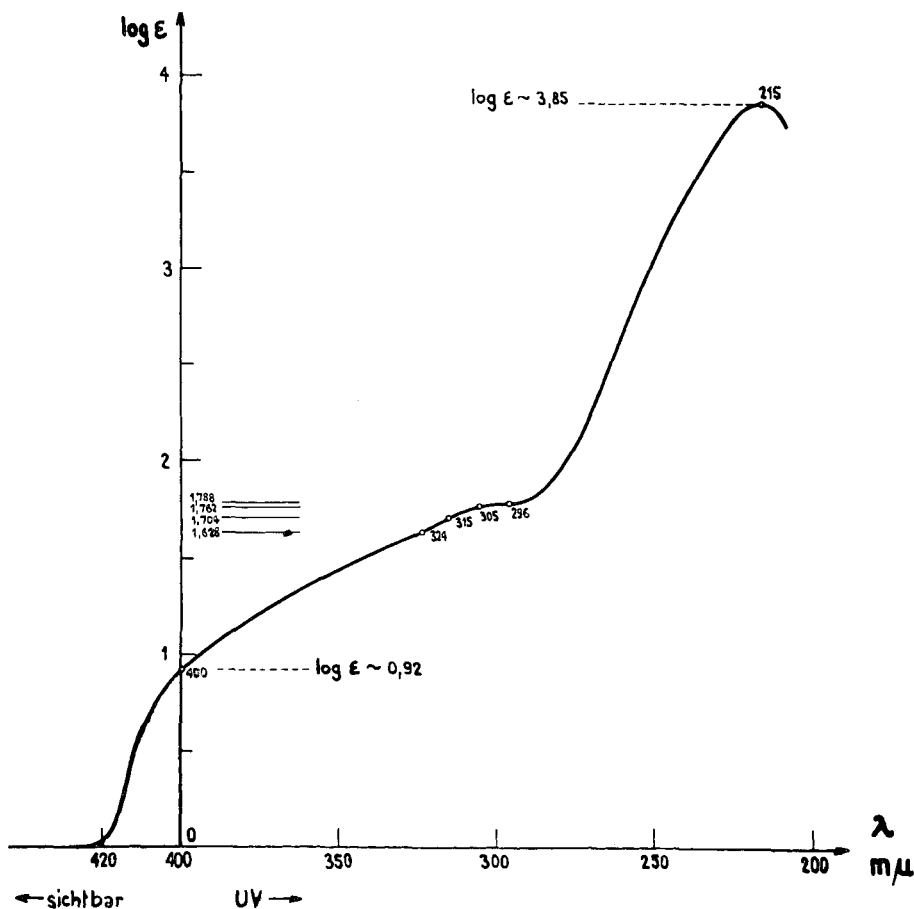


Fig. 3. UV.-Spektrum von Nitroäthylen

Nitroäthylen mit der ähnlichen Struktur  $\text{—N—}$  ebenfalls bei 215  $m\mu$  mit  $\log \epsilon = 3,85$ . Die gelbe Farbe des Nitroäthylens bedingende Lichtabsorption zeigt sich in der Kurve, indem sich diese im sichtbaren Bereich bei 420  $m\mu$  exponentiell von der Abszisse abhebt und beim Übergang in das Ultraviolett bei 400  $m\mu$  bereits die Intensität von  $\log \epsilon = 0,92$  erreicht.

**Untersuchung der Beständigkeit des Nitroäthylens und seine Stabilisierung.** — Nach der Literatur ist Nitroäthylen sehr instabil und polymerisiert sich rasch. Auch die Inhibitorwirkung von Säuren und die Polymerisation durch Basen ist qualitativ bekannt. Eine nähere Untersuchung dieses Verhaltens erfolgte aber in keinem Fall.

Unsere Polymerisationsversuche sollten durch Ermittlung der möglichen Polymerisationsmechanismen genauere Richtlinien für die Stabilisierung aufzeigen und ergaben je nach Katalysatoren und Reaktionsbedingungen oligomere Produkte von guter Löslichkeit und hochmolekulares, schwerlösliches Polynitroäthylen. Die Vermeidung jeglicher Polymerisation erscheint kaum möglich.

Die weitere Stabilisierung von gereinigten Krackgemischen aus Nitroäthylen und Carbonsäuren zeigte mit Selen- und Schwefelpulver gute Resultate. Da sich jedoch auch reines Nitroäthylen unter Lichtausschluss nach Stabilisierung mit Gemischen aus Benzochinon mit Essigsäure oder mit Pikrin- und Benzolsulfonsäure in ausgefrorenem Zustand unverändert aufbewahren lässt, ist letztere Methode vorzuziehen.

**Reaktionen von Nitroäthylen mit den wichtigsten Typen der Aminoverbindungen.** — Die Anlagerung von Nitroäthylen an Amine wurde bisher wenig untersucht. Allerdings erkannten bereits WIELAND & SAKELLARIOS<sup>1)</sup> die Reaktionsfreudigkeit von Nitroäthylen mit Aminen, und sie konnten das einfach nitroäthylierte Anilin isolieren. Die Umsetzung einiger kernsubstituierter Aniline wurde in einer Patentschrift der KODAK<sup>7)</sup> behandelt, doch nirgends wurden die Produkte näher beschrieben. HEATH & ROSE<sup>8)</sup> untersuchten das Reaktionsverhalten von 1-Nitroolefinen eingehender, wobei Nitroäthylen aber nur mit Tetrahydrochinolin, Anilin, Methylanilin und Äthylanilin umgesetzt wurde.

Wir trafen die *Auswahl der Aminoverbindungen* derart, dass von jedem Typ ein leicht zugänglicher Vertreter umgesetzt wurde. Amine, die bei Vorversuchen spontane Polymerisation des Nitroäthylens bewirkten, wie z. B. Piperidin, Methyl-, Äthyl- und n-Propylamin, sind hier nicht erwähnt:

aliphatisches Mono- bzw. Di-amin	Benzylamin; Hexamethylendiamin
prim. aromat. Monoamine	Anilin, Naphtylamine
sek. aromat. Monoamine	N-Methylanilin, Diphenylamin
aromatische Diamine	p-Phenylendiamin, Benzidin
Amin, Azogruppe enthaltend	p-Aminoazobenzol
Amine, Chinonring enthaltend	Aminoanthrachinone
alicyclisches primäres Amin	Cyclohexylamin
alicyclisches sekundäres Amin	N-Methylcyclohexylamin
heterocyclische Amine	Carbazol, Melamin
Amide: offenes Amid	N-Acetylcyclohexylamin
Verhältnis CO: NH <sub>2</sub> = 1:2	Harnstoff
Verhältnis CO: NH = 2:1	Phtalimid
Verhältnis CO: NH = 1:1	Caprolactam
Sulfonamid	Benzolsulfonamid

<sup>7)</sup> KODAK LTD., EP. 539070 (1941).

<sup>8)</sup> R. L. HEATH & J. D. ROSE, J. chem. Soc. 1947, 1486.

*Nitroäthylierung von typisch basischen Aminen.* Zu den Basen dieser Gruppe, die mit Nitroäthylen reagieren, gehören nebst sekundären aromatischen die meisten primären aromatischen Mono- und Diamine sowie alicyclische und aliphatische Amine. Von den beiden letzteren Gruppen geben nur die schwächer basischen Vertreter isolierbare Anlagerungsprodukte, wobei die Ausbeuten bis zu einem gewissen Grad als Funktion der Edukt-Basenstärke angesehen werden können. Die Beständigkeit der 2-Nitroäthylverbindungen nimmt mit der Basizität der *Reaktionsprodukte* ab. Letztere liessen sich in einigen Fällen eher nach der Reduktion zu den entsprechenden Aminoäthylderivaten isolieren.

*Monoamine:* *Anilin* und *Methylanilin* sind schon früher<sup>1)8)</sup> mit Nitroäthylen umgesetzt worden. Wir haben die Verfahren modifiziert, das 2-Nitroäthylanilin erstmalig durch Destillation isoliert und neue physikalische Eigenschaften bestimmt.

Die Reduktion von *N-Methyl-N-(2-nitroäthyl)-anilin* (z. B. mit Lithiumaluminiumhydrid in 95% Ausbeute) führt mit einer Gesamtausbeute von 85% zum schon bekannten *N-Methyl-N-phenyl-äthylendiamin*. Dieses Diamin wurde bisher u. a. aus dem *N-(2-Methylanilinoäthyl)-phtalimid* durch Verseifung mit Salzsäure oder mit 44,8% Ausbeute durch Äthylenimin-Anlagerung<sup>9)</sup> an Methylanilin gewonnen. Als sympathicomimetisch wirkendes Diamin hat es pharmakologisches Interesse<sup>10)</sup>.

Die Darstellung von *N-(2-Nitroäthyl)-2-naphthylamin* erwies sich als günstiges Beispiel für die Verfolgung der Anlagerungsgeschwindigkeit des Nitroäthylens und der Einheitlichkeit des Reaktionsproduktes mittels Papierchromatographie.

*N-(2-Aminoäthyl)-cyclohexylamin* konnte wegen starker Hygroskopizität weder durch Sublimation noch durch andere Reinigungsverfahren in analysenreiner Form erhalten werden.

*Diamine:* Bei den diprimären Diaminen konnten die Aminogruppen je nach den Umständen ein- bis viermal nitroäthyliert werden. In reiner Form haben wir nur die symmetrischen Di- und Tetra-nitroäthyl-Derivate erhalten.

*Aminoanthrachinone:* Der Einfluss der Ketogruppe auf die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppe ist deutlich bemerkbar. Neben 1- und 2-Aminoanthrachinon wurden 1-Amino-4-hydroxy- und 1-Amino-4-methoxy-anthrachinon sowie 1,4-Diaminoanthrachinon nitroäthyliert. Aus der Dinitroäthylverbindung des letzteren entstand bei der Sublimation eine braune Substanz, deren Analyse auf 1,9-Isoxazolo-dihydroanthron-(10) stimmt.

Die Nitroäthylierung der Aminoanthrachinone kann durch die Farbveränderung verfolgt werden. Wegen der mit zunehmender Aminsubstitution rasch anwachsenden Komplikation der Aufarbeitung wurden Tri- und Tetra-aminoanthrachinone, deren Reaktionsfähigkeit nach Vorversuchen feststeht, nicht näher untersucht.

Die Nitroäthylierung von *p-Amino-azobenzol* ergab im Gegensatz zu derjenigen der Aminoanthrachinone keine wesentliche Farbveränderung.

*Nitroäthylierungsversuche mit Vorstufen des Nitroäthylens.* HEATH & ROSE<sup>8)</sup> hatten beobachtet, dass bei niederen aliphatischen Aminen, wo der Einsatz von Nitroäthylen wegen der starken Basizität versagte, Nitroäthylnitrat zur Einführung der Nitroäthylgruppe geeignet ist. Wenngleich die Reaktionsfähigkeit der Amino-

<sup>9)</sup> Z. A. HICKS & G. H. COLEMAN, *Proc. Iowa Acad. Sci.* 53, 207 (1946).

<sup>10)</sup> G. LEHMANN & L. O. RANDALL, *J. Pharmacol. exptl. Therap.* 93, 115 (1948).

anthrachinone geringer ist, schien es bei der besseren Hitzebeständigkeit von Nitroäthylen in deren Nitrobenzollösungen möglich, die Reaktion mittels Vorstufen (also intermediär vorliegenden Nitroäthylens) durch drastische Reaktionsbedingungen zu erzwingen.

2-Nitroäthylacetat (auch in Ggw. von Ätzkali, Piperidin oder Kupferacetat) und 2-Nitroäthylalkohol (auch in Ggw. von Calciumsulfat, Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd oder Phtalsäureanhydrid) wurden jeweils mit 1,4-Diaminoanthrachinon und 1-Amino-4-methoxyanthrachinon zusammengebracht. Die Katalysatoren sollten die Spaltung des Esters bzw. die Dehydratisierung des Alkohols begünstigen. Sämtliche Versuche verliefen indessen infolge des primär einsetzenden thermischen Zerfalls negativ.

*Nitroäthylieierungsversuche mit Aminen sauren Charakters und Amid en.* Während Anilin mit Nitroäthylen in Abwesenheit von Lösungsmitteln unter teilweiser Polymerisation stürmisch, Diphenylamin dagegen gar nicht reagiert, setzt sich N-Methylanilin damit sehr glatt unter Bildung eines stabilen Produktes um. Um das Bild dieses Reaktionsverhaltens abzurunden, schien eine eingehende Untersuchung mit Aminen sauren Charakters und Amid en interessant. Jedoch waren alle Versuche mit Diphenylamin, Carbazol, Melamin, N-Acetylcyclohexylamin, Phtalimid, Harnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam und Benzolsulfonamid trotz starker Variation der Versuchsbedingungen negativ.

*Zusammenfassend* kann über die Anlagerungsversuche von Nitroäthylen an Aminen noch festgehalten werden:

Die aus Anilin, 1-Naphtylamin, Hexamethyldiamin und besonders Benzylamin, Cyclohexylamin und dessen N-Methylhomologem gebildeten N-mono-nitroäthylierten Derivate sind wegen ihrer Zerfallstendenz an der Grenze der Isolierbarkeit. Das gleiche ist bei den N,N-Dinitroäthyl-Derivaten der Aminoanthrachinone der Fall; es entstehen Umlagerungsprodukte. Gleichzeitig anwesende Hydroxylgruppen reagieren erst bei höherer Temperatur; dabei können nitroäthylierte Aminogruppen abgespalten werden.

Trotzdem die Reaktionsfähigkeit von Nitroäthylen diejenige von Acrylnitril übertrifft, verläuft die Cyanäthylie rung glatter und einheitlicher. Beim Nitroäthylen führt die geringe Stabilität und die Zersetzlichkeit seiner Anlagerungsprodukte zu Ausbeuteverlusten.

Eine Übersicht über die von uns hergestellten Aminderivate gibt Tabelle 2.

**Reaktionen von Nitroäthylen mit Hydroxylverbindungen.** – Als Modellsubstanzen für die Cellulose wurden vorerst *einfache Alkohole* mit Nitroäthylen umgesetzt. Mit einigen höheren Nitroolefinen ist diese Reaktion schon studiert worden, aber für die Anlagerung an Nitroäthylen konnte nur eine Literaturstelle gefunden werden<sup>11)</sup>, in welcher die Reaktion mit 2-Methoxyäthanol in schwach phosphorsaurem Medium beschrieben ist.

Für die erstmalig beschriebene Umsetzung eines unsubstituierten Alkohols mit Nitroäthylen erwies sich der n-Amylalkohol als günstig; sein Umsetzungsprodukt n-Amyl-(2-nitroäthyl)-äther, Sdp. 52°/0,005 Torr,  $n_{24}^D = 1,430$ , konnte in 20% Reinausbeute gewonnen werden.

<sup>11)</sup> A. LAMBERT *et al.*, J. chem. Soc. 1947, 1475.

Tabelle 2. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und wichtigste Eigenschaften der neuen Aminderivate

Nr.	Verbindung	Ausbeute	Reaktions-		Smp.	Sdp./Torr	$n_D^{20}$
			T	Dauer (Std.)			
4.211	N-(2-Nitroäthyl)-anilin	ca. 60%	<20°	2	34,5°	108°/0,05	1,5695
4.212	N,N-Di-(2-nitroäthyl)-anilin	ca. 60%	40°	~1	62°	—	—
4.213	N-(2-Nitroäthyl)-2-naphtylamin	ca. 70%	80°	2	88°	(subl.)	—
4.214	N-(2-Nitroäthyl)-1-naphtylamin	ca. 50%	80°	3	67°	—	—
4.215	N-Methyl-N-(2-nitroäthyl)-anilin	64%	40°	1	-45°	112°/0,05	1,5635
4.216	N-(2-Nitroäthyl)-benzylamin*)	wenig	-20°	<0,1	—	84°/0,9	1,582
4.217	N,N-Di-(2-nitroäthyl)-benzylamin	wenig	-20°	0,5	66°	—	—
4.218	N-(2-Aminoäthyl)-cyclohexylamin*)	12,5%	-40°	0,3	ca. 95°	(subl.)	—
4.219	N-Methyl-N-(2-aminoäthyl)-cyclohexylamin	60%	0°	0,5	—	56°/0,008	1,480
—	N-Methyl-N-(2-nitroäthyl)-cyclohexylamin*)	wenig	0°	0,5	—	103°/0,02	1,497
4.221	N,N'-Di-(2-nitroäthyl)-hexamethyldiamin	58%	20°	1	60°	—	—
4.222	N,N'-Di-(2-nitroäthyl)-benzindin	85%	60°	2	177°	—	—
4.225	N,N'-Di-(2-nitroäthyl)-p-phenyldiamin	80%	55°	2	132°	—	—
4.226	N,N,N'-Tetra-(2-nitroäthyl)-p-phenyldiamin	38%	70°	2,5	124°	—	—
4.231	N-(2-Nitroäthyl)-1-aminoanthrachinon	91%	70°	3	193°	(subl.)	—
4.232	N-(2-Nitroäthyl)-2-aminoanthrachinon*)	wenig	140°	20	233°	(subl.)	—
4.233	N,N'-Di-(2-nitroäthyl)-1,4-diaminoanthrachinon*)	ca. 70%	80°	15	155°	(subl.)	—
4.234	1,9-Isloxazol-( $\gamma,\delta$ -dihydro)-anthron-(10)	wenig	>200°	—	235°	(subl.)	—
4.235	N-(2-nitroäthyl)-1-amino-4-hydroxyanthrachinon	88%	125°	3	162°	(subl.)	—
4.236	O-(2-nitroäthyl)-1-hydroxyanthrachinon	wenig	140°	>10	198°	(subl.)	—
4.237	N-(2-nitroäthyl)-1-amino-4-methoxyanthrachinon	94%	100°	3	151°	(subl.)	—
4.25	N-(2-nitroäthyl)-p-aminoazobenzol	75%	55°	3	117°	—	—

\*) Nur näherungsweise analysenrein.

Aromatische Hydroxylverbindungen wie 1-Hydroxy-anthrachinon reagierten ebenfalls; dagegen waren Versuche mit unsubstituierten Phenolen erfolglos.

Über die **Nitroäthylierung der Cellulose** sind bisher keine Angaben veröffentlicht worden. Hingegen sind analoge Prozesse – wie z. B. die Baumwoll-Cyanäthylierung – bereits zu technischen Verfahren geworden<sup>12)</sup>. Nach den in der vorliegenden Arbeit gemachten Erfahrungen schien es aber, dass mit Nitroäthylen

<sup>12)</sup> H. J. JANSSEN *et al.*, Ind. Eng. Chemistry. 50, 76 (1958); G. E. JOURNEY, AP. 2842541 (1958); E. KLEIN *et al.*, Textile Res. J. 27, 50 (1957).



Verfahren in wässrigen und basischen Medien versagen müssten. Wir strebten deshalb eine Annäherung an die bewährten Nitroäthylierungsmethoden an. Unser Ziel bestand darin, mittels der Nitroäthylierung und anschliessender Reduktion ein Aminderivat der Cellulose herzustellen.

*Die homogene Nitroäthylierung der Cellulose* gestattete das gleiche Reaktionsverfahren wie bei den Aminen. Als Lösungsmittel diente Phosphorsäure, die aber die Anlagerungstendenz des Nitroäthylens vermindert. Andererseits durfte die Reaktion wegen des sonst vermehrten Abbaus der Cellulose nicht durch Temperatursteigerung beschleunigt werden. Nach der Nitroäthylierung wurden die Proben in wässriger Lösung mit Schwefelnatrium reduziert, dann neutralisiert, eingedampft und nach KJELDAHL auf Stickstoff analysiert. Native Cellulose wies darnach eine Nitroäthylenanlagerung von ca. 3% auf; regenerierte eine solche von nur 2%.

*Heterogene Nitroäthylierung der Cellulose unter Erhaltung der Faserstruktur.* In der Technik werden zur Herstellung von Cellulosederivaten fast ausschliesslich Suspensionen von Fasercellulosen in verschiedenen Medien verwendet.

*Nitroäthylierungsversuche in Suspension* führten wir sowohl mit nativer wie regenerierter Cellulose in Form von fein zerschnittenem Baumwolltuch und Zellwolle durch. Die Proben wurden gewaschen und mit verschiedenen Inklusionsmitteln behandelt, wie Phosphorsäure, Dimethylsulfoxyd, tert.-Butanol und Magnesiumperchloratlösung. In dieser Versuchsserie überstieg die durchschnittliche Substitution pro Glucoserest (DS-Wert) in 5 von 12 Fällen den Wert von 0,05, d. h. dass auf 20 Glucoseeinheiten eine Nitroäthylgruppe eintritt. Die mit Magnesiumperchlorat inkludierten Proben wiesen doppelt, die mit Phosphorsäure inkludierten und ohne Verdünnungsmittel umgesetzten rund viermal soviel Nitroäthylgruppen auf. Baumwolle und Zellwolle zeigten dabei geringe Unterschiede der Reaktionsfähigkeit.

*Nitroäthylierungsversuche durch Bedampfen.* Bei vielen Appretur-Applikationen auf Celluloseäther-Basis wird die Umsetzung durch trockenes Erhitzen der imprägnierten Gewebe im sogenannten Härtekasten durchgeführt. Das schien der Weg, um grössere Nitroäthylenanlagerung zu erzielen. Die Methode wurde so abgewandelt, dass die Gewebe mit der bei quantitativer Ausbeute einem DS-Wert von etwa 1,25 entsprechenden Menge Nitroäthylen bedampft wurden. Bei Phosphorsäure-Inklusion z. B. wurde nach dieser Methode bei der Baumwolle fast 20% des zugegebenen Nitroäthylens (DS = 0,24) und bei der Zellwolle 14% (DS = 0,17) angelagert. Stickstoffhaltige Inklusionsmittel zeigten nur geringe Wirkung. Die besten Resultate ergab Cellulose, die nur gewaschen und mit Wasser vorgequollen worden war. Bei Baumwolle wurde eine 25,3-proz. und bei Zellwolle 26,7-proz. Anlagerung des zugegebenen Nitroäthylens erreicht, entsprechend einem DS-Wert von 0,314 bzw. 0,332. In nativer Cellulose sind nun nach neuerer Auffassung (s. z. B. KRÄSSIG<sup>13</sup>) etwa die Hälfte der primären Hydroxylgruppen im kristallinen Anteil enthalten, also aus morphologischen Gründen einer Reaktion schwer zugänglich. Die deshalb bei nativer Cellulose einem DS-Wert von 0,5 entsprechende volle Substitution der primären Hydroxylgruppen der *amorphen* Substanz war also nahezu erreicht.

Das allgemeine Bild des Reaktionsverhaltens ist bei der Sauerstoff- und bei der Stickstoff-Nitroäthylierung sehr ähnlich. Bei beiden gibt es spontane Polymerisation

<sup>13</sup>) H. KRÄSSIG & E. SCHROTT, Makromol. Chem. 28, 114 (1958).

auslösende, leicht, schwerer und nicht mehr reagierende Verbindungen. Bei der Sauerstoff-Nitroäthylierung gilt dafür die Reihenfolge: Wasser, aliphatische Alkohole, Hydroxy-anthrachinone, Cellulose und Phenole.

## Experimenteller Teil

**I. Herstellung von Nitroäthylen** (über das 2-Nitroäthylpropionat). – 2-Nitroäthanol durch Kondensation von Nitromethan und Paraformaldehyd. Beide Komponenten, im Gewichtsverhältnis 20:1 zusammengegeben, wurden zum Sieden erhitzt und bezogen auf Formaldehyd mit 0,1% Kaliumcarbonat versetzt. Nach 3 Std. Sieden wurde abgekühlt, nach dem Ansäuern vom Katalysator quantitativ abfiltriert und überschüssiges Nitromethan im Vakuum abdestilliert.

*Veresterung der Nitroalkoholgemische.* Ausser bei der Benzoylierung wurde analog TINDALL<sup>14)</sup> vorgegangen, wo pro Mol Alkohol 1,08 Mol Carbonsäure, 200 ml Benzol und 0,01 Mol Schwefelsäure eingesetzt und bis zur Bildung der berechneten Wassermenge gekocht wurden.

Bei der Destillation von Propionatgemischen ging die Hauptfraktion bei 55–60°/0,04 Torr über ( $n_D^{20} = 1,4299$ ).

*Pyrolyse<sup>5)</sup> der 2-Nitroäthylester.* – Die Apparatur bestand aus einem 30 cm langen und 2,5 cm lichten, elektrisch heizbaren, senkrecht stehenden Pyrex-Glasrohr, das unten in ein 10 cm langes Rohr mündete. Mittels Thermostoelement wurde die Krackofen-Temperatur gemessen. Der Ofen war von unten nach oben mit 10 ml groben Porzellan-Muscheln, 70 ml granuliertem Calciumsulfat (5–7 mm Ø) und 20 ml feinen RASCHIG-Ringen gefüllt. Die Ester wurden aus einem graduierten Tropftrichter zutropfen gelassen; bei 200 ml Stickstoff pro Min. wurde das dampfförmige Krackgemisch durch Luft- und Wasserkühlung kondensiert und dann unterkühlt.

*Pyrolyse von Nitroäthylpropionat.* Zur Entwässerung und Konditionierung wurde der Katalysator in starkem Stickstoffstrom 3 Std. auf 350° erhitzt, dann liess man das Propionat bei 240–260° zutropfen. Die Ofenkapazität von max. 50 g/Std. entspricht einer Kontaktzeit von ca. 10 Sek. Bei sorgfältiger Versuchsdurchführung liess sich jegliches Auspolymerisieren von Nitroäthylen vermeiden. Die Regenerierung des Katalysators, wie sie bei GOLD<sup>5)</sup> mit getrockneter Luft empfohlen wird, bewährte sich beim Nitroäthylen nicht.

*Fraktionierung der Pyrolysegemische.* – Apparatur. Den wesentlichen Teil stellte die 40 cm lange und 1,5 cm weite, mit Eiswasser gekühlte und vor Licht geschützte VIGREUX-Kolonne dar. Die Krackgemische destillierten aus einem Dreihalskolben, dessen seitliche Öffnungen die Stickstoff-Kapillare und die mit Hahn versehene Zuführung eines Vorratsgefässes aufnahmen. Damit konnte das empfindliche Destillationsgut portionenweise zugeführt werden. Eine Eichskala am Kolben und ein Thermometer auf der Kolonne orientierten über den Fortgang der Destillation. Kondensiert wurde in zwei hintereinander angeordneten Schliff-Kühlspiralen in Trockeneis.

*Fraktionierung des Nitroäthylen-Propionsäuregemisches durch Tieftemperatur-Destillation.* Das Vakuum von 11 Torr wurde erst allmählich eingestellt, weil bei Zimmertemperatur bereits vorher Sieden einsetzte. Je nach Destillationstemperatur wurde langsam auf 30° und gegen Ende der Fraktionierung auf 40° erhitzt, womit auch der Sdp. der Propionsäure erreicht war. Das Destillat wies gerade die zur Stabilisierung des Nitroäthylens benötigte Minimalmenge an Säure auf ( $n_D^{20} = 1,427$ ).

**II. Nitroäthylierungsversuche mit Aminen** (s. Tabelle 2). – Alle Experimente wurden in Schliffgeräten aus Pyrexglas ausgeführt. Die Smp. sind korrigiert. Sämtliche Hochvakuum-Destillationen wurden unter Stickstoff durchgeführt. Bei der Papierchromatographie kam SCHLEICHER & SCHÜLL-Papier Nr. 2043 b zur Anwendung; bei der Säulenchromatographie Alox WOELM neutral verschiedener Aktivität.

In den meisten Fällen verwendete man einen Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Chlorcalciumrohr und einem in die Reaktionsflüssigkeit tauchenden Thermometer. Das Ablaufrohr des Tropftrichters konnte im Bedarfsfall mit Trockeneis gekühlt werden und der Kolben tauchte in ein thermostatisches Heiz- und Kühlbad. Der Rückflusskühler konnte leicht in ein absteigendes Destillationsrohr umgewandelt werden, wonach unter Rühren

<sup>14)</sup> J. B. TINDALL, Ind. Eng. Chemistry 33, 65 (1942).

und eventuell Evakuieren eingeeengt werden konnte. Die ganze Apparatur war gegen Licht abgeschirmt.

Das Amin wurde gewöhnlich im Kolben unter Rühren in einem gegen Nitroäthylen indifferenten, wasserfreien Lösungsmittel (Äther, Dioxan, Xylol, Nitrobenzol u. a. m.) gelöst, die Lösung auf die Reaktionstemperatur abgekühlt und dann das meist mit dem gleichen Lösungsmittel verdünnte, stabilisierte Nitroäthylen in 10–15% Überschuss, bezogen auf den gewünschten Nitroäthylierungsgrad, zutropfen gelassen. Je nach Reaktionstendenz wurden in verschieden grossen Zeitintervallen Proben entnommen und auf ihren Nitroäthylengehalt untersucht. Oft konnten der Fortschritt der Reaktion durch Vergleich auf Uhrgläsern, durch Mikrokristallisation auf der Tonscheibe und durch den Misch-Smp. verfolgt und darnach die Reaktionsbedingungen variiert werden. Nötigenfalls wurde ein tiefsiedendes Lösungsmittel während der Reaktion durch Destillation entfernt und durch ein höhersiedendes ersetzt, sofern nicht von einem bestimmten Umsetzungsgrad ab vorteilhafter mit unverdünntem Gemisch weitergearbeitet wurde. Nach beendeter Reaktion wurde in mehreren Portionen und oft nach verschiedenen Methoden aufgearbeitet.

*N*-(2-Nitroäthyl)-anilin. Nach zwei Wochen Stehen des Reaktionsgemisches bei  $-40^{\circ}$  waren gelbe Blättchen entstanden, die durch Umkristallisieren aus Petroläther-Äther 1:1 analysenrein wurden. Aus dem Rückstand der Mutterlauge wurde durch Destillation bei  $108^{\circ}/0,05$  Torr öliges Reaktionsprodukt erhalten.

$C_8H_{10}O_2N_2$ (166,18)	Ber. C 57,82	H 6,07	N 16,86%
Kristallisat:	Gef. „ 58,08	„ 6,12	„ 16,81%
Destillat:	Gef. „ 57,50	„ 6,14	„ 18,50%

*N*-(2-Nitroäthyl)-2-naphtylamin. Die in Dioxanlösung entstandene Verbindung wurde mit Aktivkohle gereinigt und aus Äthanol-Wasser umkristallisiert.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (216,24)	Ber. C 66,65	H 5,59	N 12,96%	Gef. C 66,59	H 5,93	N 12,61%
-------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

*N*-(2-Nitroäthyl)-1-naphtylamin hatte träger reagiert.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (216,24)	Ber. C 66,65	H 5,59	N 12,96%	Gef. C 65,74	H 5,79	N 12,74%
-------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Versuche zur Herstellung von *N*-(2-Nitroäthyl)-benzylamin: *N,N*-Di-(2-nitroäthyl)-benzylamin. Selbst bei  $-20^{\circ}$  konnte die Polynitroäthylenbildung nicht ganz vermieden werden. Durch Chromatographie in Chloroform an neutralem Alox II oder Vakuumdestillation ( $84^{\circ}/0,9$  Torr) liess sich ein hellgelbes Öl isolieren.

Das daraus mit Chlorwasserstoffgas in Ätherlösung dargestellte Hydrochlorid bildet einen weissen Niederschlag, der mit wässriger Natriumacetatlösung die freie Base ausscheidet. Nach siebenmaliger Umkristallisation in Petroläther-Äther bei max.  $10^{\circ}$  schmilzt sie bei  $66^{\circ}$ . Trotzdem die Ausgangsprodukte in äquimolaren Mengen verwendet wurden, handelt es sich gemäss der Analyse um *N,N*-Di-(2-nitroäthyl)-benzylamin.

$C_{11}H_{15}O_4N_3$ (253,25)	Ber. C 52,17	H 5,97	N 16,59%	Gef. C 51,70	H 5,78	N 16,47%
-------------------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Versuche zur Herstellung von *N*-(2-Aminoäthyl)-cyclohexylamin. Das bei  $-40^{\circ}$  hergestellte, instabile *N*-(2-Nitroäthyl)-cyclohexylamin wurde bei  $0^{\circ}$  mit einer ätherischen Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (15% Überschuss) versetzt. Innert  $1\frac{1}{2}$  Std. wurde zur Siedetemperatur erwärmt und dann mit Essigester und Wasser zersetzt. Anschliessend wurde mit Äther und Essigester ausgeschüttelt, getrocknet, eingedampft und die viskose, nicht kristallisierende Flüssigkeit im Hochvakuum destilliert. Nebst viel Rückstand destillierte wenig dickes Öl, währenddem ein Teil wegsублиmierte.

*N*-Methyl-*N*-(2-aminoäthyl)-cyclohexylamin. Auch das instabile nitroäthylierte Methylcyclohexylamin wurde in gleicher Weise reduziert und aufgearbeitet.

$C_9H_{20}N_2$ (156,27)	Ber. C 69,17	H 12,90	N 17,93%	Gef. C 69,42	H 12,44	N 15,46%
-------------------------	--------------	---------	----------	--------------	---------	----------

*N,N'*-Di-(2-nitroäthyl)-hexamethyldiamin. Die in verdünnter Xylollösung gebildete Verbindung wurde in Methanol mit Aktivkohle gereinigt, bei  $-40^{\circ}$  auskristallisieren gelassen und bis zur Smp.-Konstanz aus Xylol umgefällt. Die Verbindung ist so hygroskopisch, dass die Kristalle an der Luft innert Sek. zu einer honigartigen Masse zusammenfliessen. Die Analyse ergab daher einen zu niedrigen Stickstoffwert.

$C_{10}H_{22}O_4N_4$ (262,31)	Ber. N 21,36%	Gef. N 19,88%
-------------------------------	---------------	---------------

*N,N'*-Di-(2-nitroäthyl)-benzidin. Aus Essigester, Methanol und Xylol umkristallisiert.

$C_{16}H_{18}O_4N_4$  (330,33) Ber. C 58,17 H 5,49 N 16,96% Gef. C 58,52 H 5,72 N 17,07%

Mit einem Überschuss von Nitroäthylen wurde nur das unveränderte Ausgangsprodukt isoliert.

*N*-(2-Nitroäthyl)-*p*-phenylendiamin konnte nicht erhalten werden; in Dioxanlösung entstand *N,N'*-Di-(2-nitroäthyl)-*p*-phenylendiamin, das aus Methanol kristallisiert.

$C_{10}H_{14}O_4N_4$  (254,24) Ber. C 47,24 H 5,55 N 22,04% Gef. C 47,26 H 5,83 N 22,14%

*N,N,N',N'*-Tetra-(2-nitroäthyl)-*p*-phenylendiamin kristallisiert aus Methanol.

$C_{14}H_{20}O_8N_6$  (400,35) Ber. N 20,99% Gef. N 21,33%

*N*-(2-Nitroäthyl)-1-aminoanthrachinon wurde in Nitrobenzol hergestellt und daraus umkristallisiert.

$C_{16}H_{12}O_4N_2$  (296,28) Ber. C 64,86 H 4,08 N 9,46% Gef. C 65,04 H 4,21 N 9,37%

*N*-(2-Nitroäthyl)-2-aminoanthrachinon, dessen Herstellung unter energischen Reaktionsbedingungen (20 Std. bei 140°) versucht wurde, konnte nicht rein erhalten werden. Selbst einheitlich scheinende Sublimate erwiesen sich bei erneuter Sublimation als Gemische. Die fraktionierte Fällung aus Aceton mittels Wasser mit nachfolgender Sublimation lieferte Produkte mit zu geringem Sauerstoffgehalt.

$C_{16}H_{12}O_4N_2$  (296,28) Ber. O 21,60% Gef. O 18,72%

*N,N'*-Di-(2-nitroäthyl)-1,4-diaminoanthrachinon. Die fraktionierte Fällung gab auch hier keine einheitlichen Fraktionen, wie durch Papierchromatographie festgestellt wurde.

$C_{18}H_{16}O_6N_4$  (384,34) Ber. N 14,58% Gef. N 13,36%

1,9-Isloxazolo-( $\gamma,\delta$ -dihydro)-anthron-(10). Aus dem di-nitroäthylierten 1,4-Diaminoanthrachinon entstand bei der Sublimation ein braunes Pulver, das aus wässrigem Aceton in feinen braunen Nadeln kristallisiert.

$C_{14}H_9O_5N$  Ber. C 75,50 H 4,07 O 14,34 N 6,28%  
(223,22) Gef. „ 75,65 „ 4,65 „ 14,78 „ 7,00%

*N*-(2-Nitroäthyl)-1-amino-4-hydroxyanthrachinon, in Nitrobenzol dargestellt, kristallisierte aus Essigester.

$C_{16}H_{12}O_5N_2$  (312,28) Ber. C 61,54 H 3,87 N 8,97% Gef. C 60,87 H 3,90 N 8,37%

*O*-(2-Nitroäthyl)-1-hydroxyanthrachinon (?) entstand aus dem N-nitroäthylierten 1-Amino-4-hydroxyanthrachinon durch Einwirkung von Nitroäthylen ohne Lösungsmittel. Bei der erforderlichen hohen Reaktionstemperatur von 140° wurde die -NH-Gruppe jedoch teilweise abgespalten, und es wurde ein Gemisch von rotem und gelbem Pulver isoliert. Die viel kleinere Lichtabsorption des letzteren zeigt, dass ein bathochromer Substituent eliminiert worden ist. Nach Sublimation und Chromatographie an Alox III konnten die gelben Kristalle aus wässrigem Aceton analysenrein erhalten werden.

$C_{16}H_{11}O_5N$  Ber. C 64,80 H 3,73 O 26,95 N 4,72%  
(297,26) Gef. „ 64,65 „ 3,25 „ 27,24 „ 4,86%

*N*-(2-Nitroäthyl)-1-amino-4-methoxyanthrachinon bildete sich leicht in Nitrobenzol und kristallisierte gut aus Essigester oder Äthanol.

$C_{17}H_{14}O_5N_2$  (326,30) Ber. C 62,57 H 4,32 N 8,59% Gef. C 62,22 H 4,46 N 8,42%

*N*-(2-Nitroäthyl)-*p*-amino-azobenzol. Die in Xylollösung gebildete Verbindung fiel nach der Reinigung mit Aktivkohle in Methanol und Zusatz von Wasser in gelben Kristallen an.

$C_{14}H_{14}O_2N_4$  (270,28) Ber. C 62,21 H 5,22 N 20,73% Gef. C 62,63 H 5,44 N 21,13%

**III. Nitroäthylierungsversuche mit Alkoholen.** – *n*-Amyl-(2-nitroäthyl)-äther. Nitroäthylen wurde mit überschüssigem Amylalkohol 3 Std. auf 85° erhitzt und das Reaktionsprodukt durch Hochvakuumdestillation (52°/0,005 Torr) isoliert.

$C_7H_{15}O_3N$  (161,20) Ber. C 52,15 H 9,38 N 8,69% Gef. C 52,27 H 9,67 N 8,37%

*Nitroäthylierungsversuche von Cellulose in Suspension.* Je 2 g (ber. auf Trockengewicht Cellulose vor der Behandlung) der verschieden vorbereiteten Proben wurden in einem mit

Tropftrichter, Thermometer, Rührer, Rückflusskühler und Entnahmeöffnung versehenen 5-Halskolben mit 100–250 ml inertem Verdünnungsmittel übergossen und bei 0° in Gegenwart von p-Benzochinon und Essigsäure als Stabilisatoren unter Rühren tropfenweise mit der einem DS-Wert von etwa 1,25 entsprechenden Menge von 1 ml Nitroäthylen vereinigt. Die weiteren Reaktionsbedingungen wurden dem jeweiligen Zustand der entnommenen Proben angepasst.

*Nitroäthylierung von Cellulose durch Bedampfen.* Alle Cellulose-Proben waren spiralförmig auf einem Draht aufgewickelt, der durch einen Polyäthylenverschluss in einen Dreihalskolben bis 1 cm über die Nitroäthylenschicht hinabgesenkt werden konnte. Durch den seitlichen Hals wurde Stabilisator und unter Lichtschutz die einem DS-Wert von etwa 1,25 entsprechende Menge Nitroäthylen hinzugegeben. Die Nitroäthylen-Dampfdichte konnte bei der gewünschten Badtemperatur als Funktion der Eintauchtiefe leicht variiert werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

1. Als beste Laboratoriumsmethode für die Herstellung von Nitroäthylen (Gesamtausbeute von 43% d. Th., bezogen auf Formaldehyd) wurde die thermische Spaltung des Nitroäthanolpropionats ausgearbeitet.

2. Die spärlichen Literaturangaben über die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Nitroäthylens wurden ergänzt.

3. Die Stabilisierung des Nitroäthylens wurde untersucht und eine befriedigende Methode angegeben.

4. Die Anlagerung von Nitroäthylen an Verbindungen mit aktiven Wasserstoffatomen (Aminen, Amiden und Hydroxylverbindungen) wurde studiert.

5. Die Nitroäthylierung von Baumwolle und Zellwolle war Gegenstand mehrerer Versuchsreihen.

Technisch-Chemisches Laboratorium  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule

### 233. Verwendung farbiger Schutzgruppen zur Synthese von bis-homo-Gramicidin S<sup>1)</sup>

von R. Schwyzer und P. Sieber

(5. IX. 60)

Das cyclische Decapeptid bis-homo-Gramicidin S, cyclo-(Val-Lys-Leu-phe-Pro)<sub>2</sub><sup>2)</sup>, haben wir seinerzeit unter Verwendung von N-<sup>t</sup>Tosyllysin hergestellt<sup>3)</sup>. Dabei wurden Carbobenzoxy- und Trityl-Reste zum selektiven Schutze der α-Aminogruppen herangezogen. In der letzten Stufe der Synthese wurden die Tosylgruppen mittels Natrium in flüssigem Ammoniak abgespalten, was bei grösseren Ansätzen oft mit Schwierigkeiten (schlechte Ausbeuten) verbunden war.

Anstelle der Tosylgruppe haben wir neuerdings mit sehr gutem Erfolge die p-(p'-Methoxyphenylazo)-benzyloxycarbonyl-Gruppe (MZ-)<sup>4)</sup> verwendet. Sowohl

<sup>1)</sup> 10. Mitteilung über homodet cyclische Polypeptide; 9. Mitt.: *Helv. 41*, 2199 (1958).

<sup>2)</sup> Gross geschriebene Symbole für Aminosäurereste (z. B. Val) sollen die natürliche Konfiguration am α-C-Atom, klein geschriebene (z. B. phe) dagegen die unnatürliche bedeuten.

<sup>3)</sup> R. SCHWYZER & P. SIEBER, *Helv. 41*, 1582, 2186 (1958).

<sup>4)</sup> R. SCHWYZER, P. SIEBER & K. ZATSKÓ, *Helv. 41*, 491 (1958).