

Tabelle 1. Acylaminomethyl-alkyl-nitramine (**6aa**, **6ab**) und Ethoxycarbonylaminomethyl-alkylnitramine (**6ba**, **6bb**)

6	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel ^a	¹ H-N.M.R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) δ [ppm]
aa	89	104° (Ethanol/H ₂ O 1/1)	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₃ (209.2)	3.56 (s, 3H); 5.32 (d, 2H, J = 6 Hz); 7.4–7.9 (m, 5H _{arom} + NH)
ab	78	98–99° (Hexan/CCl ₄ 1/1)	C ₁₀ H ₁₃ N ₃ O ₃ (223.2)	1.33 (t, 3H, J = 7 Hz); 4.02 (q, 2H, J = 7 Hz); 5.32 (d, 2H, J = 6 Hz); 7.2–7.9 (m, 5H _{arom} + NH)
ba	90	72° (säulenchromatographisch)	C ₅ H ₁₁ N ₃ O ₄ ⁸ (177.2)	1.22 (t, 3H, J = 7 Hz); 3.44 (s, 3H); 4.16 (q, 2H, J = 7 Hz); 5.03 (d, 2H, J = 6 Hz); 5.9 (s, 1H)
bb	71	Öl (säulenchromatographisch)	C ₆ H ₁₃ N ₃ O ₄ ^b (191.2)	1.35, 1.38 (2t, 2 × 3H, J = 7 Hz); 3.90, 4.20 (2q, 2 × 2H, J = 7 Hz); 5.02 (d, 2H, J = 6 Hz); 5.98 (s, 1H)

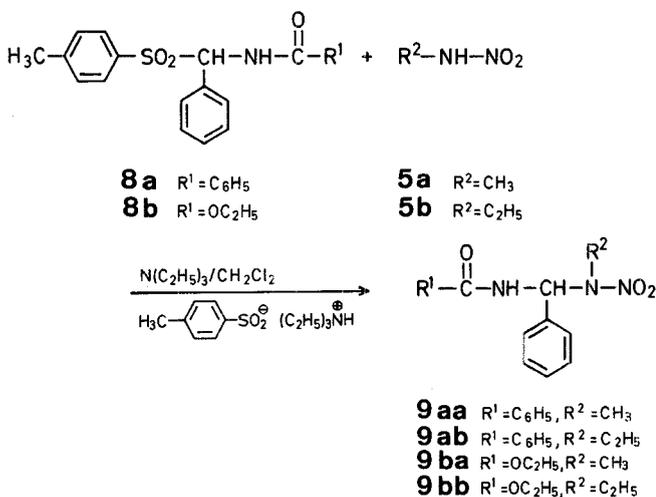
^a Die Mikroanalysen zeigten die folgenden maximalen Abweichungen von den berechneten Werten: C ± 0.41, H ± 0.09, N ± 0.24.

^b Die N-Analyse kann bis zu 0.6% zu hoch sein, da die Substanz eingekapselt wurde.

Tabelle 2. α-Acylaminobenzyl-alkylnitramine (**9aa**, **9ab**) und α-Ethoxycarbonylaminobenzyl-methylnitramin (**9ba**)

9	Ausbeute [%]	F [°C]	Summenformel ^a	¹ H-N.M.R. (Solvens/TMS _{int}) δ [ppm]
aa	88	153–154° (mit Petrolether Kp: 40°C gewaschen)	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₃ (285.3)	(CDCl ₃): 3.63 (s, 3H); 7.4–8.0 (m, 12H); (DMSO-d ₆): 3.40 (s, 3H); 7.4–8.0 (m, 11H); 9.05 (d, J = 8 Hz, NH)
ab	87	124–125° (Aceton/Hexan 1/1)	C ₁₆ H ₁₇ N ₃ O ₃ (299.3)	(Aceton-d ₆): 1.28 (t, 3H, J = 7 Hz); 4.02 (q, 2H, J = 7 Hz); 7.2–8.2 (m, 12H)
ba	89	125–126° (Aceton/Hexan 1/1)	C ₁₁ H ₁₅ N ₃ O ₄ (253.3)	(CDCl ₃): 1.30 (t, 3H, J = 7 Hz); 3.44 (s, 3H); 4.22 (q, 2H, J = 7 Hz); 6.10 (d, J = 6 Hz, CH); 6.86 (d, J = 6 Hz, NH); 7.35 (s, 5H)

^a Die Mikroanalysen ergaben zufriedenstellende Ergebnisse: C ± 0.21, H ± 0.08, N ± 0.30; Ausnahme **9aa**: C + 0.61.



Acylaminomethyl- und Alkoxy-carbonylaminomethyl-alkylnitramine (**6**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von Alkylnitramin (**5a**, **b**; 0.02 mol) und Triethylamin (2.8 ml) in Dichloromethan (30 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren das Amidoalkylierungsreagenz (**4a**, **b**; 0.02 mol), gelöst in Dichloromethan (20 ml), tropfen. Man rührt das Gemisch 2 h bei Raumtemperatur, trennt die organische Phase ab, wäscht sie mit Wasser (3 × 20 ml) und trocknet sie mit Natriumsulfat. Das Solvens wird im Vakuum abgezogen und das zurückbleibende Produkt umkristallisiert. Das Produkt **6bb**, ein schwach gelb gefärbtes Öl, sowie das Produkt **6ba** werden in Ether/Petrolether (1/2; ~ 50 ml) gelöst und säulenchromatographisch an Kieselgel (0.063–0.200 mm) gereinigt.

Acylaminomethyl-alkylnitramine (**6aa**, **6ab**) aus N-Chloromethylbenzamid (**7**):

Zu einer Lösung von N-Chloromethylbenzamid (**7**; 0.02 mol) in Aceton (30 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren eine

Lösung von Alkylnitramin (**5a**, **b**; 0.02 mol) und Triethylamin (2.8 ml) in Aceton (20 ml) tropfen. Das Gemisch erwärmt sich. Man rührt 2 h bei Raumtemperatur, trennt das Triethylammoniumchlorid ab, engt die Lösung im Vakuum ein und kristallisiert den Rückstand um; Ausbeuten: ~ 85%.

α-Acylaminobenzyl-alkylnitramine (**9aa**, **9ab**) bzw. α-Ethoxy-carbonylaminobenzyl-methylnitramin (**9ba**); allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung von Alkylnitramin (**5a**, **b**; 0.02 mol) und Triethylamin (2.8 ml) in Dichloromethan (80 ml) läßt man bei Raumtemperatur unter Rühren das Amidoalkylierungsreagenz (**8a**, **b**; 0.02 mol), gelöst in Dichloromethan (20 ml), tropfen. Das Gemisch wird 20–30 min zum Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wäscht man das Gemisch mit Wasser (3 × 20 ml). Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand umkristallisiert.

Dem Fonds der Chemie danken wir für Sachbeihilfen.

Eingang: 28. Januar 1985

* Korrespondenz-Adresse.

17. Mitteilung: Unterhalt, B., Mohr, R., Thamer, D. *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, im Druck.
- Böhme, H., Hartke, K. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 1305.
- Unterhalt, B., Thamer, D. *Synthesis* **1973**, 676.
- Morton, J., Rahim, A., Walker, E. R. H. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4123.
- Olijnsma, T., Engberts, J. B. F. N., Strating, J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, *86*, 463.
- Böhme, H., Broese, R., Dick, A., Eiden, F., Schünemann, D. *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 1599.
- Frankel, M. B. *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1811.
- Denkstein, J., Kaderábek, V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1966**, *31*, 2904. Verbindung **6ba** wird zwar umgesetzt, aber nicht näher beschrieben; Methylester: siehe Ref.⁷.