

Funktionelle Derivate von Polynitroverbindungen

Von

K. Klager* und M. B. Frankel

Aus dem Forschungslaboratorium der Aerojet General Corporation,
Sacramento/Kalifornien, U. S. A.

(Eingegangen am 10. Januar 1967; nach Verlust des Originals: 27. Dezember 1967)

Die *Michael*-Kondensation des 2-Nitro-3-acetoxy-1-propens¹ ermöglichte die Darstellung neuer aliphatischer Polynitroverbindungen mit zusätzlichen funktionellen Gruppen. Von besonderem Interesse sind die Verbindungen mit drei *gem*-Dinitrogruppen in der Kette, die durch direkte Nitrierung der *Ac*i-Salze von Kondensationsprodukten des 2-Nitro-3-acetoxy-1-propens mit *gem*-Dinitroverbindungen erhalten wurden.

Die Reaktionsbedingungen wurden ermittelt und die Struktur der neuen Verbindungen sichergestellt.

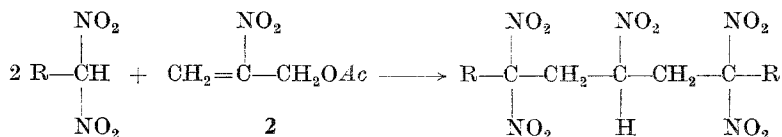
The study of reaction products from 2-nitro-3-acetoxy-1-propene¹ by *Michael* reactions led to the preparation of new aliphatic polynitro compounds containing functional groups. Of particular interest are compounds containing three *gem*-dinitro groups in a chain that have been obtained by direct nitration of the *aci*-salts of the condensation products from 2-nitro-3-acetoxy-1-propene with *gem*-dinitrocompounds. The reaction conditions have been established and the structure of the new compounds elucidated.

Die Anwendung der *Michael*-Kondensation auf Nitroverbindungen hat sich als eine der universellsten Reaktionen zur Herstellung von Polynitroverbindungen mit funktionellen Gruppen erwiesen. Die Verwendung des 2-Nitro-3-acetoxy-1-propens machte darüber hinaus noch weitere Polynitrokörper zugänglich¹, so z. B. 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan (3a) aus

* Herrn Professor Dr. Fritz Wessely zum 70. Geburtstag in dankbarer Verehrung gewidmet.

¹ K. Klager, Mh. Chem. **96**, 1 (1965).

2-Nitro-3-acetoxy-1-propen (**2**) und 1,1-Dinitroäthan (**1a**). Eine Erweiterung dieser Methode erlaubt nun die Synthese von difunktionellen Pentanitroverbindungen. So wurde z. B. gefunden, daß sich **2** an Methyl-4,4-dinitrobutyrat (**1b**) anlagert unter Bildung des Dimethylesters der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (**3b**):



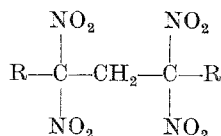
1 a, R = CH₃

1 b, R = —CH₂CH₂CO₂CH₃

3 a, R = CH₃

3 b, R = CH₂CH₂CO₂CH₃

Die Reaktivität des H-Atoms in der 4-Stellung von **3a** wurde bereits durch die Existenz des Kalium-Salzes der *Aci*-Form bewiesen, das sich leicht in das entsprechende Bromderivat überführen läßt¹. Es war nun von Interesse zu untersuchen, ob es gelingt, eine zweite Nitrogruppe in 4-Stellung einzuführen. Dies würde erstmalig die Herstellung einer aliphatischen Polynitroverbindung ermöglichen, die drei durch je eine Methylengruppe getrennte *gem*-Dinitrogruppen in der Kohlenstoffkette besitzt; bisher waren nur Verbindungen bekannt, die *zwei* durch eine Methylengruppe getrennte *gem*-Dinitrogruppen enthielten (**4**)².



4: R = H, K, Cl, Br, CH₂OH

Alle Versuche, eine sechste Nitrogruppe in **3a** oder **3b** mit Hilfe einer oxydierenden Nitrierung einzuführen, schlugen fehl³. Dieses Verhalten wird verständlich, wenn man ein Kalottenmodell beider Verbindungen betrachtet, das sterische Hinderung erwarten läßt, obschon leicht ein Bromderivat aus den entsprechenden *Aci*-Salzen gebildet wird¹.

Bei dem Versuch, ein Reinigungsverfahren für die Verbindung **3b** zu finden, wurde eine völlig unerwartete Methode zur Einführung der zweiten Nitrogruppe in die 6-Stellung von **3b** entdeckt. Da sich 70proz. Salpetersäure als ausgezeichnetes Lösungsmittel zur Umkristallisierung von Polynitroverbindungen erwiesen hatte¹, wurde versucht, auch unreines **3b** daraus umzukristallisieren. Unter diesen Bedingungen findet Verseifung

² K. Klager, J. P. Kispersky und E. Hamel, J. Org. Chem. **26**, 4368 (1961).

³ R. B. Kaplan und H. J. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3535 (1961); U.S. Pat. 2 997 504 (1961).

geengten Mutterlauge durch Zusatz von Hexan gewonnen. Durch Auftrennung der ursprünglichen Säure aus einer Reihe von Ansätzen nach obiger Methode ließ sich zeigen, daß sie aus einer Mischung von ungefähr einem Teil 3,3,5,5,7,7-Hexanitro-1,9-dicarbonsäure und zwei Teilen 3,3,5,7,7-Pentanitro-1,9-dicarbonsäure besteht.

Die Säurechloride **7** und **8** wurden in die entsprechenden Dimethylester **9** und **10** übergeführt. Die Schmelzpunkte beider Säuren und ihrer Derivate sind in folgender Tabelle angeführt:

Verbindung	Schmp., °C		
	Säure	Säurechlorid	Methylester
3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (5)	152—153	141	62
3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure (6)	154—155	121	74

Für alle drei Verbindungsserien wurden Mischschmelzpunkte bestimmt, wobei in allen Fällen eine starke Schmelzpunktserniedrigung gefunden wurde. Die Identität der Derivate wurde durch Elementaranalysen, und für Verbindung **X** durch Molekulargewichtsbestimmung sichergestellt.

Außerdem wurden die Säurechloride mit Hilfe des *Curtius*schen Abbaus⁴ in das 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-diisocyanat (**11**) und das 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-diisocyanat (**12**) übergeführt. **11** konnte nicht in kristalliner Form isoliert werden; es wurde als Diäthylurethan- (**13**) und als Di-bis-n-butylharnstoff-Derivat (**14**) identifiziert. Das 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-diisocyanat wurde dagegen kristallisiert erhalten (Schmp. 126—128° C). Darüber hinaus wurden die Säurechloride der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure und der 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure in die entsprechenden diprimären Alkohole **15** und **16** durch Reduktion mit Natriumborant⁵ übergeführt und durch ihre Diacetate⁶ (**17** und **18**) gekennzeichnet.

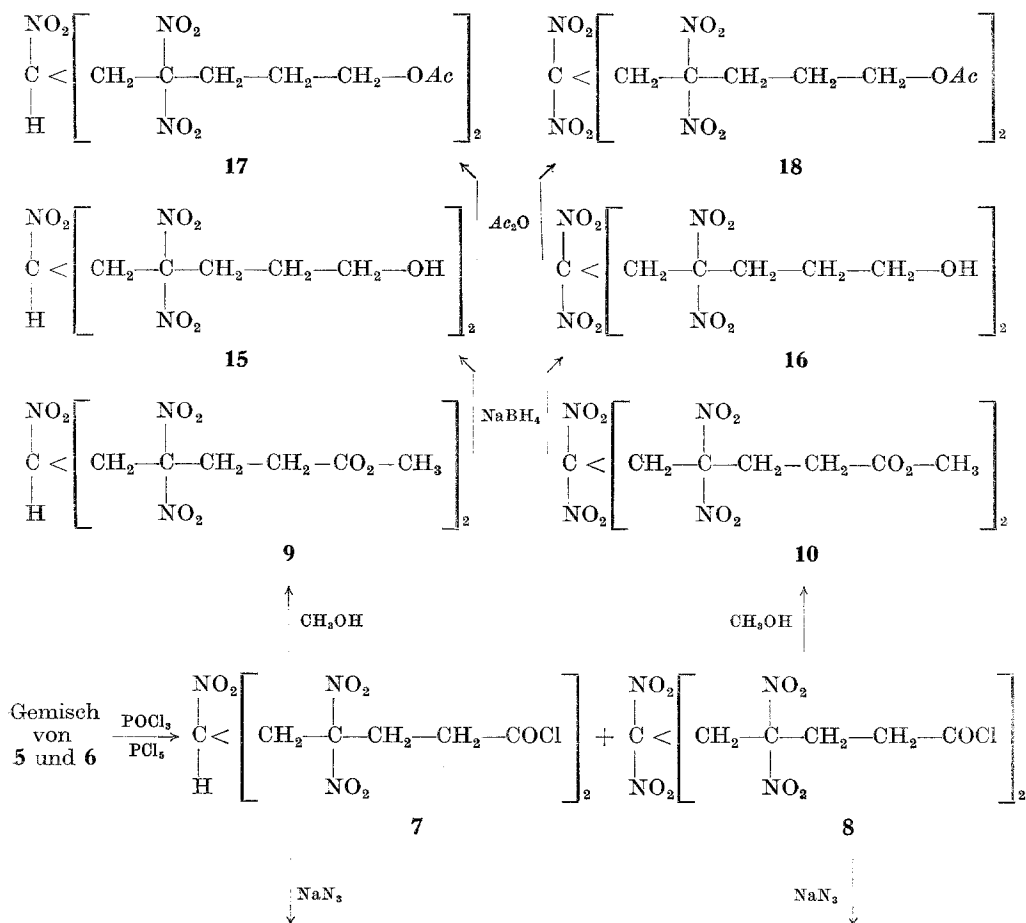
Es war lange Zeit nicht klar, welche Reaktion die Einführung der sechsten Nitrogruppe in das Molekül dieser hochnitrierten Verbindungen bewirkt. Wie bereits erwähnt, ließ sich das 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan selbst unter den energischsten Bedingungen nicht in das 2,2,4,4,6,6-Hexanitroheptan überführen. Während das rohe Reaktionsprodukt aus dem Natriumsalz des Methyl-4,4-dinitrobutyrats und 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen mit konz. Salpetersäure die 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure lieferte, konnte diese Säure aus dem *reinen* Dimethylester

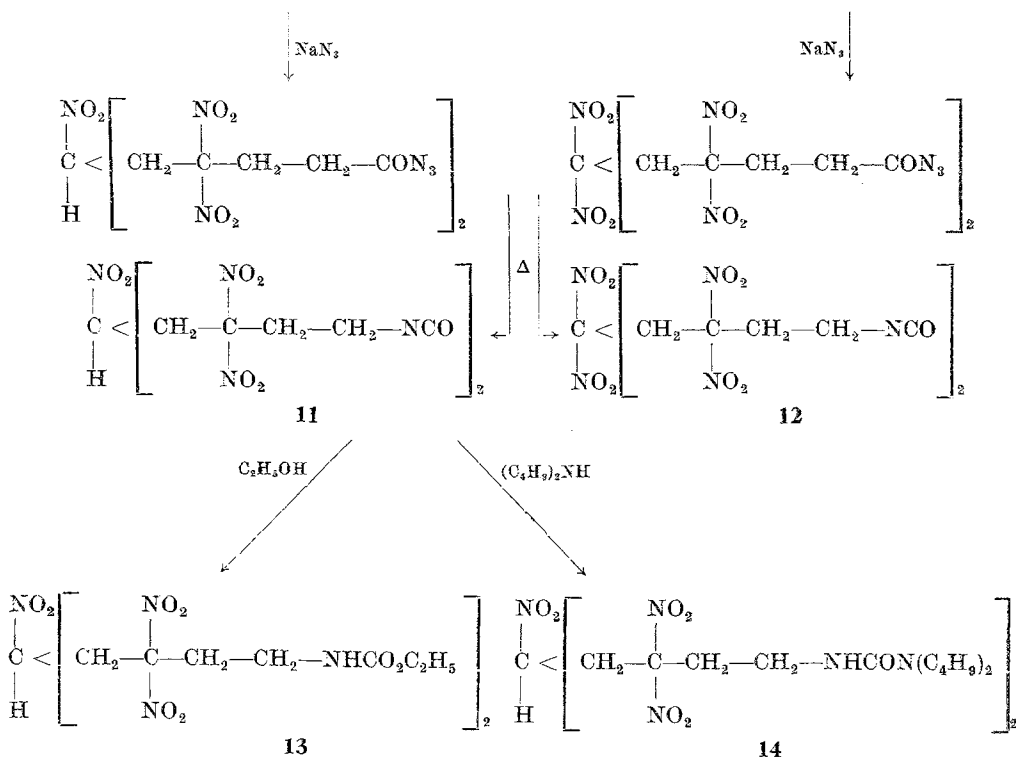
⁴ L. Herzog, M. H. Gold und R. D. Geckler, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 749 (1951).

⁵ S. W. Chaikins und W. G. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 122 (1949).

⁶ M. H. Gold und K. Klager, Tetrahedron **19**, Suppl. **1**, 77 (1963).

der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure nicht durch Nitrierung unter verschiedenen Bedingungen gewonnen werden. Wenn der Dimethylester der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure z. B. mit 70proz. Salpetersäure bei 70–90° C oder bei Rückflußtemperatur in An- oder Abwesenheit von Stickstofftrioxid- oder Stickstofftetroxid-liefernden Reagentien behandelt wurde, erfolgte lediglich Hydrolyse, aber keine Nitrierung. Wenn der reine Ester mit farbloser, rauchender Salpetersäure unter Rückfluß gekocht und dann die Lösung auf 70% verdünnt wurde, um den Ester vollständig zu verseifen, konnte die 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure aus der Lösung wiedergewonnen werden. Sogar in Gegenwart von einem bis mehreren Molen Tetranitromethan bei 70–100° C und mit 70proz. oder rauchender Salpetersäure konnte keine Umwandlung in die 3,3,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure erreicht





werden. Die freie Säure, die in all diesen Reaktionen anfiel, wurde dadurch identifiziert, daß die Reaktionsprodukte wieder in den Methylester übergeführt wurden. In jedem Falle wurde der Dimethylester der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure erhalten und durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe identifiziert. Trotz dieser negativen Resultate scheint es, daß die 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure weder durch einen ungewöhnlichen Mechanismus gebildet, noch die ursprünglich gebildete 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure wieder in die 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure zurückverwandelt wird. Die Stabilität der 3,3,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure unter diesen energischen Bedingungen wurde bewiesen, indem ihr Methylester mit 70proz. Salpetersäure behandelt wurde. Das resultierende Reaktionsprodukt wurde wieder in den Methylester übergeführt, der sich als identisch mit dem Ausgangsprodukt erwies.

Um dieses widersprüchliche Verhalten aufzuklären, wurde die Nitrierung des 2,2,4,6,6-Pentanitroheptans¹ untersucht. Diese Verbindung widerstand ebenfalls allen Versuchen, sie in das 2,2,4,4,6,6-Hexanitroheptan überzuführen, und zwar sowohl unter den Bedingungen der *Shechter-Kaplan-Reaktion*³ als auch der energischen Nitrierung mit Salpetersäure.

Es wurde nun angenommen, daß die Reaktionsträgheit der freien Nitroverbindung zukommt, und daß die Reaktionsfähigkeit sich ändert, wenn die Nitrogruppe in 4-Stellung als *Aci*-Form fixiert ist, was dann die Einführung einer weiteren Nitrogruppe in dieser Position erleichtern würde. Dementsprechend wurde das Kaliumsalz der *Aci*-Form des 2,2,4,6,6-Pentanitroheptans mit Salpetersäure behandelt. Hierbei waren etliche Simultanreaktionen zu erwarten, so z. B. die Rückbildung der freien Nitroverbindung aus dem Kaliumsalz, Bildung einer Ketogruppe unter Verlust einer Nitrogruppe und schließlich Nitrierung, die zu der gewünschten *gem*-Dinitrogruppe führt. Aus dem Reaktionsgemisch, das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Kaliumsalz bei 5° C erhalten wurde, konnte durch fraktionierte Kristallisation sowohl die Ausgangsverbindung, das 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan, als auch das gewünschte 2,2,4,4,6,6-Hexanitroheptan (Schmp. 132—133° C) in ungefähr gleichen Mengen isoliert werden. Die Struktur wurde durch Analyse bestätigt. Eine zweite Methode, die gewünschte Verbindung zu erhalten, bestand darin, das *Aci*-Kaliumsalz des 2,2,4,6,6-Pentanitroheptans der Einwirkung von N₂O₄ in trockenem CCl₄ bei —20° C auszusetzen. Aus dem Reaktionsprodukt wurde das 2,2,4,4,6,6-Hexanitroheptan in 43% Ausbeute gewonnen. Wenn die Reaktion in wäßriger Suspension durchgeführt wird, erhält man aus dem *Aci*-Salz die ursprüngliche Nitroverbindung zurück.

Die erfolgreiche Überführung des *Aci*-Salzes des 2,2,4,6,6-Pentanitroheptans in das 2,2,4,4,6,6-Hexanitroheptan läßt sich zur Erklärung der Bildung der 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure aus dem Rohprodukt der Kondensation des Natriumsalzes des Methyl-4,4-dinitrobutyrats mit 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen bei der Behandlung mit Salpetersäure heranziehen. Da der Rohester genügende Mengen des Dimethylesters der 3,3,5,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure als *Aci*-Natriumsalz enthält, unterliegt er der Nitrierung unter Bildung der gewünschten 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure, wogegen der reine Ester nicht das gewünschte Produkt liefert. Diese Erklärung ließ sich durch das Experiment beweisen. Die Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefaßt (s. Formel S. 1343).

Experimenteller Teil* **

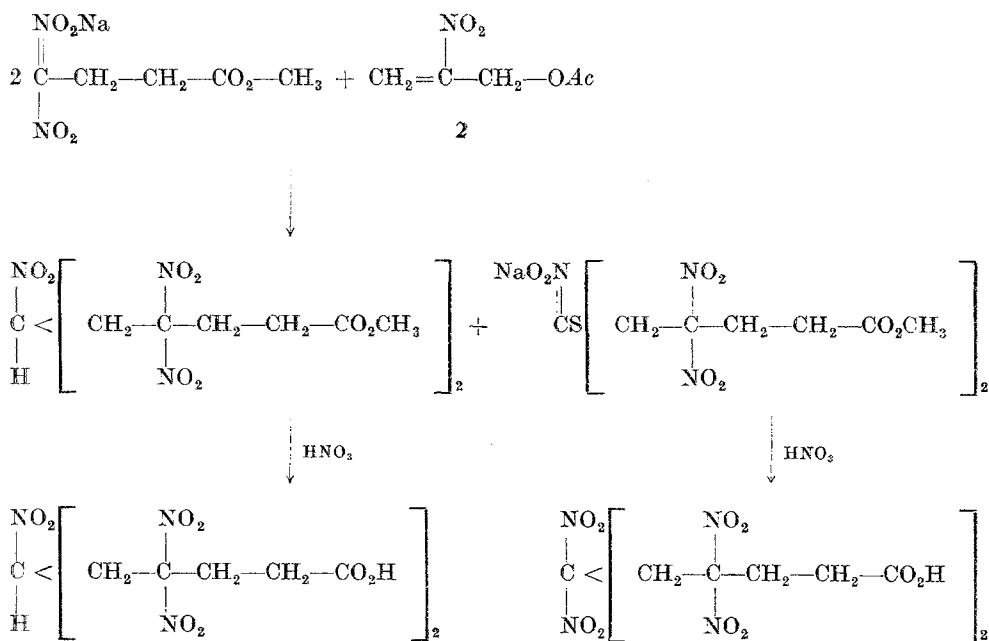
1. 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure

Zu einer Lösung von 470 g des Na-Salzes des Methyl-4,4-dinitrobutyrats⁷ (2,2 Mol) in 1100 ml Wasser wurde bei 45—50° C unter gutem Rühren eine

* Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

** Die Mikroanalysen wurden von den Elek Microanalytical Laboratories, Los Angeles (Kalifornien), durchgeführt.

⁷ K. Klager, J. Org. Chem. **16**, 161 (1951).



Lösung von 205 g (1 Mol) 2-Nitro-1,3-diacetoxypentan¹ in 400 ml Methanol langsam zugetropft. Die Reaktionswärme reicht aus, um diese Temp. ohne Heizung aufrechtzuerhalten. Nach vollständiger Zugabe der Lösung wurde das Reaktionsgemisch noch 3 Stdn. auf dieser Temp. gehalten. Dann wurde die Mischung auf Raumtemp. gekühlt und die (obere) Wasserschicht dekantiert. Der gelbl.-ölige Rückstand wurde einmal mit Wasser gewaschen und in 1000 ml 70proz. HNO₃ unter Rühren aufgelöst, wobei sich die Mischung auf 50° C erwärmte. Bei dieser Temp. setzte NO₂-Entwicklung ein und die Temp. stieg schnell auf 70–80° C, wobei sich reichlich braune Dämpfe entwickelten. Nach dem Aufhören der Reaktion und Abkühlung auf 10–15° C wurden die weißen Kristalle auf einer Glasfilterfritte abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet; Ausb. 100–140 g. Der Schmp. (unter Zers.) der gemischten Säuren lag bei 135–155° C. Mehrmaliges fraktioniertes Kristallisieren aus HNO₃, das mit einigem Substanzverlust verbunden war, ergab schließlich einheitliches **6** (Schmp. 154–155° C, Zers.).

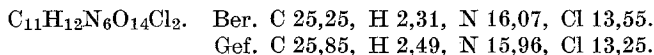
C₁₁H₁₄N₆O₁₆. Ber. C 27,17, H 2,90, N 17,29.
Gef. C 26,52, H 2,91, N 16,80.

Verbrennungswärme: Ber. 2556 cal/g; gef. 2541 cal/g.

2. 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäurechlorid (8)

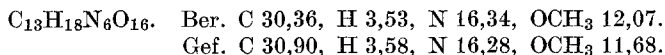
Eine Mischung von 14 g **6** und 40 ml POCl₃ wurde allmählich mit 19 g PCl₅ reagieren gelassen; die Temp. stieg auf 55° C. Das Gemisch wurde dann 15 Min. auf 80° C erhitzt, das POCl₃ im Vak. abgedampft, bis Kristallisation einsetzte. Zwecks vollständigerer Kristallisation wurden 30 ml Benzol zugesetzt, die Kristalle abgesaugt und mit Hexan und absol. Äther gewaschen.

Auf Zusatz von Hexan fielen eine zweite Fraktion aus, die abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen wurde; Gesamtausb. 13,0 g. Zur Analyse wurde eine Probe aus POCl_3 und Monochlorbenzol umkristallisiert; Schmp. 120 bis 121° C. Der Mischschmp. mit 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäurechlorid (Schmp. 141° C) wurde auf 110—112° C erniedrigt.



3. Dimethylester (10) der 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure

2 g 8 und 15 ml Methanol wurden in einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehen war, 45 Min. unter Rückfluß gekocht und dann mit CH_2Cl_2 verdünnt. Die Methylenchloridlösung wurde mit Wasser, verd. NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel verdampft und 1,8 g eines viskosen Öls erhalten, das beim Verreiben mit absol. Äther kristallisierte. Die Kristalle wurden in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit absol. Äther umgefällt. Schmp. 74° C, Mischschmp. mit dem Dimethylester der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (Schmp. 62—63° C) bei 45—52° C.



Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen ergaben einen Durchschnittswert von 521,9 (ber. 516,34).

4. Trennung der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (5) von der 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure (6)

In einen Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler wurden 150 ml POCl_3 und 95 g der rohen Säure von Vers. 1 gefüllt. Unter Rühren wurden 150 g PCl_5 in kleinen Anteilen zugegeben. Unter starker HCl -Entwicklung stieg die Temp. auf 55° C. Nach weiterem halbstündigem Erhitzen auf 80° C wurde die fast farblose Lösung bis zu beginnender Kristallisation im Vak. eingengt; Zusatz von 100 ml Benzol ließ die Kristallisation vollständiger werden. Nach 2stdg. Stehen bei Raumtemp. wurde filtriert und die Kristalle einmal mit Benzol, dann mit absol. Äther gewaschen. Die Ausb. betrug 56 g 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäurechlorid (7), das nach einmaligem Umkristallisieren aus POCl_3 rein war (Schmp. 141—141,5° C).

Die Mutterlauge dieser Fraktion wurde unter vermindertem Druck eingengt. Zusatz von 150 ml Hexan zum Rückstand ließ 60 g Kristalle (8) ausfallen, die abfiltriert und mit Hexan und absol. Äther gewaschen wurden; Schmp. 108—112° C; das rohe Säurechlorid 8 wurde in 100 ml Methanol gelöst und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde dann mit 250 ml CH_2Cl_2 verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingengt. Der honigartige Rückstand kristallisierte auf Zusatz von absol. Äther. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Exsikkator getrocknet; Ausb. 28 g Dimethylester (10) der 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure, Schmp. 74° C, der nach Verseifung mit der 3- bis 4fachen Menge 70proz. HNO_3 reine 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure (6), Schmp. 155° C (Zers.) lieferte. Der Mischschmp. mit einer authent. Probe zeigte keine Erniedrigung.

5. *Einwirkung von Alkalihydroxid auf 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäure (6)*

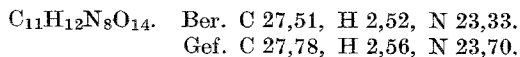
Eine Suspension von 5 g **6** in 25 ml Wasser wurde mit 25 ml 20proz. wäßr. NaOH reagieren gelassen. Die rote Lösung erwärmte sich auf 55° C, die Farbe ging in braun über. Die Lösung wurde 1 Stde. auf 80° C erhitzt, angesäuert und nach dem Aufhören der NO₂- und CO₂-Entwicklung zwei Tage lang mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt hinterließ 3,2 g eines bräunlichen, halbkristallinen Rückstandes, der, mit Äther verrieben, 1,37 g nahezu weißer Kristalle lieferte. Nach Reinigung durch Sublimation im Hochvak. bei 120° C und 5–10 µ Hg schmolzen die Kristalle bei 188–189° C. Ein Mischschmp. mit *Bernsteinsäure* zeigte den gleichen Wert.

6. *3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäureazid*

Eine Mischung von 4 g NaN₃ und 30 ml Eisessig wurde in eine Suspension von 5 g **8** in 30 ml Eisessig bei 10–15° C gegossen. Die Mischung wurde kräftig gerührt und durch Kühlen mit Eiswasser auf 15° C gehalten. Nach 60 Min. Rühren wurden 100 ml CH₂Cl₂ zugefügt und die Lösung 2mal mit Eiswasser, einmal mit 1proz. NaHCO₃-Lösung und wiederum mit Eiswasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde die Lösung im Vak. bei Raumtemp. eingengt; der Rückstand wurde mit Trockeneis gekühlt. Auf Zusatz von Äther wurden weiße Kristalle erhalten; Ausb. 2,2 g, Schmp. 83–85° C.

7. *3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-diisocyanat (12)*

10 g 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäurechlorid (**8**) und 80 ml Eisessig wurden in einem mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben auf 10° C gekühlt. Unter starkem Rühren wurden 8 g NaN₃ auf einmal zugegeben. Die milchigweiße Suspension wurde 45 Min. bei 15–20° C weitergerührt und dann mit 150 ml CH₂Cl₂ verdünnt. Die Lösung wurde nun in einem Scheidetrichter 2mal mit je 100 ml Wasser, einmal mit wäßr. 1proz. NaHCO₃-Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde die CH₂Cl₂-Lösung bei Raumtemp. im Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mit Trockeneis/Aceton gekühlt. Die Kristalle (3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-dicarbonsäureazid) wurden mit absol. Äther vollständig ausgefällt, abfiltriert, mit absol. Äther gewaschen und in den Kolben zurückgegeben; sie lösten sich leicht in 100 ml trockenem Dioxan, und die erhaltene Lösung wurde langsam auf 80–85° C erwärmt, wobei ein Rückflußkühler aufgesetzt wurde, der mit einem mit „Drierite“ gefülltem Trockrohr verbunden war. Die N₂-Entwicklung begann bei 70° C und war nach 15 Min. bei 80–85° C beendet. Die Lösung wurde noch 1 Stde. weiter erhitzt und dann im Vak. eingedampft. Der goldgelbe Rückstand kristallisierte bald und wurde mit absol. Äther verrieben. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther wurden die Kristalle wiederholt aus einer konz. Lösung in Dioxan mit CCl₄ umgefällt. Der Schmp. des 3,3,5,5,7,7-Hexanitrononan-1,9-diisocyanats (**12**) lag bei 126–128° C.



8. *3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäurechlorid (7)*

In einen mit einem CaCl_2 -Rohr versehenen Erlenmeyerkolben wurden 1 g **5** und 5 ml POCl_3 gegeben. Die Säure löste sich fast vollständig auf, und 1,3 g PCl_5 wurde in drei Anteilen zugefügt. Der Kolben wurde nun 5 Min. auf dem Dampfbad erhitzt, dann abgekühlt und 10 ml Benzol zugegeben. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen. Die Ausb. betrug 1,0 g, Schmp. 137°C . Nach Umkristallisieren aus Monochlorbenzol oder POCl_3 und Benzol zeigten die langen weißen Nadeln den gleichen Schmp.; Mischschmp. mit dem Ausgangsmaterial: $121\text{—}126^\circ \text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. Ber. Cl 15,34. Gef. Cl 14,87.

9. *Dimethylester der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (3b = 9)*

0,4 g **7** und 5 ml Methanol wurden 30 Min. unter Rückfluß gekocht und dann mit CH_2Cl_2 verdünnt. Die Methylenchloridlösung wurde mit Wasser, 5proz., wäbr. NaHCO_3 -Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisierte, wurde mit absol. Äther verrieben und abfiltriert; Ausb. 0,23 g Dimethylester der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (**9**), Schmp. $62\text{—}63^\circ \text{C}$.

10. *Dianilid der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure*

Eine Lösung von 3,7 g Anilin und 3 g Essigsäure in 15 ml Wasser wurde in eine Lösung von 2,4 g **7** in 7,2 ml Dioxan bei Raumtemp. eingetropft. Die Lösung färbte sich gelb, ein kristalliner Niederschlag wurde durch Zusatz von Wasser vollständig ausgefällt, abfiltriert und gewaschen; Ausb. 5,32 g. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig und Äther wurden 1,4 g des reinen Dianilids erhalten; Schmp. 170°C (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_{12}\text{N}_7$. Ber. C 46,70, H 4,26, N 16,58.
Gef. C 46,28, H 4,49, N 16,66.

11. *3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäureazid*

a) In einem mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurde eine Suspension von 4,77 g **7** zu einer Mischung von 3,8 g NaN_3 und 25 ml Eisessig gegeben. Die Temp. wurde auf 20°C gehalten, während die Mischung 3 Stdn. gerührt wurde. Die trübe Lösung wurde mit 250 ml CHCl_3 verdünnt und dann 3mal mit Wasser, 2proz. NaHCO_3 -Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde das CHCl_3 im Vak. abdestilliert; der viskose Rückstand kristallisierte aus CHCl_3 auf Zugabe von Äther; Schmp. 62°C (Zers.). Das Azid ist anscheinend bei -20°C einige Tage stabil, zersetzt sich aber langsam bei Raumtemp. Aus diesem Grunde waren die Analysenwerte unbefriedigend; Ausb. 4,2 g.

b) Um das Azid besser zu charakterisieren, wurden 3 g des obigen Materials in 50 ml CHCl_3 gelöst und 2 Stdn. auf $55\text{—}60^\circ \text{C}$ erhitzt, wobei sich N_2 entwickelte. Danach wurde die CHCl_3 -Lösung mit 10 ml Methanol verdünnt und 30 Min. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abdampfen wurden 3,8 g eines farblosen Öls erhalten, das mit Äther kristallin wurde. Nach 3maligem Umkristallisieren aus Äther zeigte das zu **13** analoge Dimethylcarbammat einen Schmp. von 64°C .

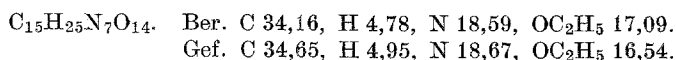
$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{O}_{14}$. Ber. OCH_3 12,43. Gef. OCH_3 12,25.

12. 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-diisocyanat (**11**)

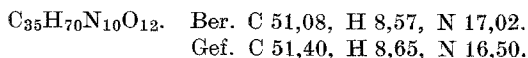
Ein Dreihalskolben wurde über einen Rückflußkühler und ein Trockenrohr mit einem wassergefüllten Meßzylinder verbunden. In den Kolben wurden dann 5 g 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäureazid und 50 ml absol. Dioxan gegeben. Die Lösung wurde auf 70° C erhitzt, wobei N₂-Entwicklung einsetzte. Die Temp. wurde bis zum Ende der Zersetzung auf 70—75° C gehalten und danach 15 Min. lang auf 80° C. Insgesamt wurden 410 ml N₂ entwickelt. Die abgekühlte blaßgelbe Lösung wurde in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Davon wurden 50 ml zur quantit. Bestimmung des Isocyanatgehaltes mittels der *Stagg*-Methode (Reaktion mit Dibutylamin und Rücktitration) verwendet. Die Gesamtmenge an **11** belief sich auf 3,58 g (81,2% d. Th.). Die anderen 50 ml wurden eingedampft, und 1,65 g 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-diisocyanat (**11**) konnten in Form eines nicht kristallisierenden, viskosen Öls isoliert werden. Nach einwöchigem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche bei Raumtemp. büßte das Isocyanat 50% seiner Aktivität ein, wie durch Titration gefunden wurde.

13. 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-diäthylcarbamat (**13**)

Wie unter 6. und 10. beschrieben, wurden 4,77 g **7** in das Azid übergeführt, das dann in 35 ml CHCl₃ zersetzt wurde. Die Lösung wurde mit 10 ml absol. Äthanol verdünnt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des gesamten Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand aus absol. Äther. Dieses Material schmolz anfänglich bei 63—65° C und erstarrte wieder bei 67—68° C, um dann endgültig bei 108—109° C zu schmelzen. Dieses Verhalten änderte sich nicht, trotz wiederholten Umkristallisierens sowohl aus absol. Äther als auch aus anderen Lösungsmitteln.

14. 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-bis-*N*-dibutylharnstoff (**14**)*a) Dibutylaminsalz*

Gemäß der unter 13. gegebenen Arbeitsvorschrift wurden 5 g 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäureazid in 50 ml Dioxan zersetzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Lösung in einem Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Davon wurden 50 ml abpipettiert, die mit 25 ml einer 0,5*n*-Di-*n*-butylaminlösung in Dioxan zur Reaktion gebracht wurden. Die Lösung wurde orange, und nach kurzer Zeit fielen gelbe Kristalle aus. Nach 30 Min. Stehen wurden die Kristalle abfiltriert und mit absol. Äther gewaschen; Ausb. 3,1 g, Schmp. 112—113° C. Der Schmelzpunkt blieb konstant nach Umkristallisieren aus Methanol/Äther.

*b) Freier Harnstoff*

Eine Lösung von 2 g des Dibutylaminsalzes in 10 g Methanol wurde durch tropfenweise Zugabe von konz. HCl angesäuert, bis ein Farbumschlag von Orange nach Bläßgelb eintrat. Durch vorsichtigen Wasserzusatz wurde eine trübe Lösung erhalten, die durch Kratzen der Gefäßwand zum Kristallisieren gebracht wurde. Nach dem Abkühlen wurden die Kristalle abfiltriert und mit

60proz. Methanol gewaschen; Schmp. 128—130° C, nach 2maligem Umkristallisieren aus 15 ml Methanol und 3 ml Wasser: 132—133° C.

$C_{27}H_{51}N_9O_{12}$. Ber. C 46,74, H 7,41, N 18,17.

Gef. C 46,92, H 7,21, N 18,00.

15. *Umsetzung der 3,3,5,7,7-Pentanitrononan-1,9-dicarbonsäure (5) mit Alkalihydroxid*

Eine Lösung von 4 g NaOH in 20 ml Wasser wurde bei Raumtemp. zu einer Suspension von 4,41 g 5 in 30 ml Wasser gegeben. Die rote Lösung wurde unter gutem Rühren 2 Stdn. auf 70—80° C erwärmt, wobei eine Farbänderung nach Braun eintrat. Beim Ansäuern der kalten Lösung entwickelte sich NO₂ und CO₂. Die so erhaltene gelbbraune Lösung wurde weitgehend mit Äther in einem Extraktionsapparat extrahiert. Der Extrakt wurde eingeeengt, wobei ein Rückstand von 3,8 g hinterblieb. Das braune, kristalline Material wurde aus Äther umkristallisiert und dann im Hochvak. sublimiert; Schmp. 188—189° C, Mischschmp. mit Bernsteinsäure (Schmp. 188—189° C) zeigt keine Depression.

Äquivalentgewicht: Ber. 59,05. Gef. 58,9.

16. *4,4,6,8,8-Pentanitroundecan-1,11-diol (15)*

In einen 3-Liter-Dreihalskolben, der mit Rührer und einem mit Vorlage und Trockenrohr verbundenen Destillationsansatz versehen war, wurden 35 gewöhnliche Glaskugeln, 150 g (3,3 Mol) 84proz. NaBH₄, das in einer Kugelmühle staubfein zermahlen worden war, und 2000 ml absol. Dioxan gegeben. Unter Rühren wurden etwa 1500 ml Dioxan abdestilliert, um allen NH₃ zu entfernen. Die Aufschlammung wurde auf Raumtemp. abkühlen gelassen und der Destillationsansatz gegen Tropftrichter, Thermometer und Trockenrohr ausgetauscht.

Unter Rühren wurde eine Lösung von 1,5 ml Eisessig in 15 ml Dioxan zugefügt. Während die Temp. (Eisbad) auf 22—26° C gehalten wurde, wurde innerhalb von 2 Stdn. eine Lösung von 145 g (0,303 Mol) 7 in 600 ml Dioxan zugetropft. Die Reaktion war schwach exotherm, und ein brennbares Gas entwich. Als ungefähr die Hälfte der Säurechloridlösung zugetropft war, ließ sich die dick gewordene Lösung nicht mehr genügend rühren und mußte mit 300 ml Dioxan verdünnt und abgewartet werden, bis das Reaktionsgemisch dünnflüssiger wurde. Die Lösung wurde zunehmend stärker gelb. Nach Zugabe des gesamten Säurechlorids wurde noch 5 Stdn. gerührt und dann die Mischung in zwei gleichen Anteilen hydrolysiert, indem je ein Teil vorsichtig in einem 4-l-Becherglas, das mit einem mechanischem Drucklufrührer* versehen war, auf eine Mischung aus Eis und 200 ml konz. HCl gegossen wurde. Nach vollendeter Hydrolyse wurde die Mischung auf insgesamt 8 l mit Eis und Wasser verdünnt und über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Am folgenden Morgen wurden die fast farblosen Kristalle abfiltriert und nach Waschen mit Wasser im Vak. über P₂O₅ getrocknet. Das wäßrige Filtrat wurde 4mal mit je 300 ml Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde 3mal mit Wasser gewaschen, mit wasserfr. Na₂SO₄ entwässert und zur Trockne eingedampft. Als Rückstand hinterblieb ein gelbes Öl, das mit 150 ml CH₂Cl₂ verdünnt wurde. Aus dieser Lösung, die über Nacht im Eisschrank gekühlt wurde, schieden sich Kristalle ab; sie wurden abfiltriert, mit kaltem CH₂Cl₂ gewaschen und getrocknet. Die

* Während dieses Arbeitsganges muß ein Druckluftmotor benutzt werden, da Wasserstoff freigesetzt wird.

vereinten Anteile ergaben 106 g (85% d. Th.) rohes Diol **15**. Es wurde in 80 ml absol. Äthanol und 300 ml Benzol auf dem Dampfbad gelöst, 50 ml Cyclohexan zugefügt und die Lösung einige Min. mit 2,5 g Aktivkohle gekocht; dann wurde 2mal heiß filtriert, über Nacht im Eisschrank stehengelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abfiltriert, mit etwas frischem Lösungsmittelgemisch gewaschen und getrocknet. Ausb. 91 g **15**, Schmp. 109—110° C. Eine Probe wurde durch Umkristallisieren aus wäßr. Alkohol für die Mikroanalyse gereinigt.

$C_{11}H_{19}N_5O_{12}$. Ber. C 31,96, H 4,63, N 16,95.

Gef. C 32,46, H 4,60, N 16,90.

Verbrennungswärme: Ber. 3653 cal/g. Gef. 3567 cal/g.

17. 4,4,6,8,8-Pentanitroundecan-1,11-diol-diacetat (**17**)

0,4 g **15** wurde mit 1 ml Ac_2O und einem Tropfen H_2SO_4 versetzt. Nach 1½stdg. Stehen bei 50° C wurde das Gemisch auf Wasser gegossen, wobei sich ein Öl abschied, das bald kristallin wurde; aus Methanol Schmp. 94—95° C.

$C_{15}H_{23}N_5O_{14}$. Ber. C 36,22, H 4,66, N 14,08.

Gef. C 36,95, H 4,62, N 14,18.

18. 4,4,6,6,8,8-Hexanitroundecan-1,11-diol (**16**)

Nach der gleichen Methode, wie für **15** angegeben, wurden 140 g (gleich 117 g der reinen Verbindung, 3,1 Mol) $NaBH_4$ vorbehandelt. Bei 22—28° C wurde eine Lösung von 138 g (0,264 Mol) **8** in 400 ml Dioxan innerhalb von 1½ Stdn. zutropft. Als das Rühren schwieriger wurde, wurden weitere 500 ml Dioxan zugegeben. 6 Stdn. nach Beendigung der Säurechloridzugabe war die Mischung beträchtlich dünner geworden und die Farbe hatte sich von kremweiß nach hellgelb geändert. Die Mischung wurde nach 6 Stdn. in der gleichen Art wie bei **15** hydrolysiert. Nachdem es über Nacht gestanden hatte, war das rohe Öl nur z. T. kristallisiert. Es wurde mit Äther aufgenommen, und die wäßrige Dioxanlösung wurde 4mal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen wurden 3mal mit kaltem Wasser, 3mal mit kalter, 0,5*n*- $NaHCO_3$ Lösung, einmal mit Wasser, einmal mit angesäuertem Wasser und wiederum 2mal mit Wasser gewaschen und dann über wasserfr. Na_2SO_4 getrocknet. Die Ätherlösung wurde filtriert und zur Trockne eingedampft. Das zurückgebliebene gelbe Öl wurde mit 450 ml CH_2Cl_2 verdünnt. Die klare Lösung wurde über Nacht im Eisschrank gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen und getrocknet. Ausb. an rohem Diol 60 g (50% d. Th.). Zwecks Reinigung wurden 18 g des rohen Diols in 50 ml absol. Äthanol und 350 ml Benzol auf dem Dampfbad gelöst. Danach wurden 40 ml Cyclohexan zugegeben. Die Lösung wurde dann einige Min. mit 3 g Aktivkohle gekocht, 2mal heiß filtriert und langsam abkühlen gelassen. Die Lösung wurde über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, die Kristalle abfiltriert, mit frischem, kaltem Lösungsmittel gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 63 g **16**, Schmp. 124—125° C; aus Wasser und wäßr. Methanol: 125—125,5° C.

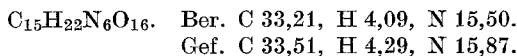
$C_{11}H_{18}N_6O_{14}$. Ber. C 28,83, H 3,96, N 18,34.

Gef. C 29,50, H 3,84, N 18,49.

Verbrennungswärme: Ber. 3222 cal/g. Gef. 3205 cal/g.

19. 4,4,6,6,8,8-Hexanitroundecan-1,11-diol-diacetat (18)

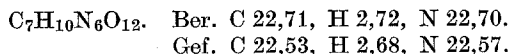
Zu einer Aufschlammung von 0,45 g **16** in 1 ml CH_2Cl_2 wurden 0,4 g Acetylchlorid gegeben. Nach kurzer Zeit hatte sich alles aufgelöst und es entwickelte sich gasf. HCl . Nach 2 Stdn. wurde die Mischung auf Wasser gegossen und das CH_2Cl_2 verdampft. Der gummiartige Rückstand erhärtete und wurde 3mal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 78—79° C (18).



20. 2,2,4,4,6,6-Hexanitroheptan

a) Synthese mit 70proz. HNO_3

In einen mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben wurden 50 ml 70proz. HNO_3 vorgelegt. Die Säure wurde auf 5° C gekühlt und 10,8 g des Kaliumsalzes des 2,2,4,6,6-Pentanitroheptans (**3 a**) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. gebracht (innerhalb von 1—2 Stdn.) und dann bei dieser Temp. 1—2 Stdn. gerührt. Weitere 25 ml 70proz. HNO_3 wurden zugesetzt und das Gemisch auf 80° C erhitzt, wobei eine klare Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde gekühlt und auf Eis gegossen. Das weiße, feste Produkt wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet; Ausb. 8,0 g (72,7 %), Schmp. 88—93° C. 2maliges Umkristallisieren aus 70proz. HNO_3 lieferte 4,3 g der Substanz (39,1%), Schmp. 124—131° C. Ein nochmaliges Umkristallisieren erhöhte den Schmp. auf 132—133° C.

b) Synthese mit N_2O_4

Eine Lösung von 20 ml N_2O_4 in 50 ml trock. CCl_4 wurde in einen mit Rührer und Thermometer versehenen Dreihalskolben gegeben, auf —20° C gekühlt und 10,0 g des Kaliumsalzes des Pentanitroheptans (**3 a**) in mehreren Anteilen zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 Stdn. bei —15° bis —25° C gerührt. Die feste, weiße Substanz wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vak. über KOH getrocknet. Ausb. 5,7 g, Schmp. 103—107° C. Einmaliges Umkristallisieren aus wenig 70proz. HNO_3 ergab 4,42 g (43,3%), Schmp. 130—131° C. Aus dem Filtrat wurden 0,52 g einer weißen, festen Substanz, Schmp. 87—117° C, isoliert.