

HANS MUSSO und HORST SCHRÖDER

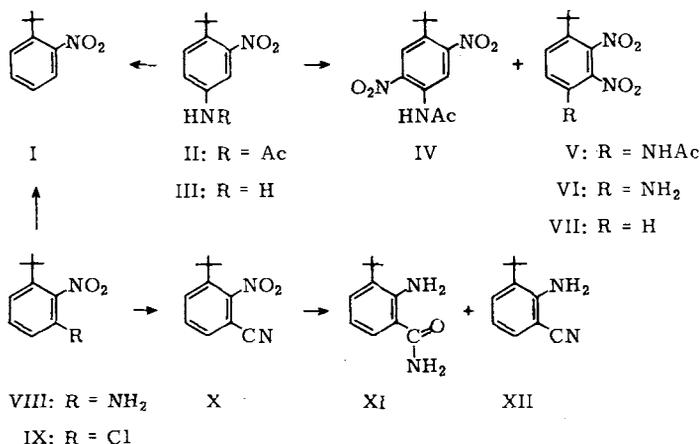
Synthese und Hydrierung des 2-Nitro-3-tert.-butyl-benzonitrils

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

(Eingegangen am 3. Dezember 1964)

2-Nitro-3-tert.-butyl-benzonitril wird dargestellt und mit Platin in Äthanol zum Amino-amid, mit Palladium in Dioxan/Äthanol aber zu einem Gemisch aus Amino-amid und Amino-nitril hydriert.

In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ wurde die Frage aufgeworfen, ob bei der Hydrierung von 2-Nitro-3-tert.-butyl-benzonitril (X) eine Übertragung eines Nitrosauerstoffatoms auf die Nitrilgruppe stattfindet oder nicht. Diese Arbeit berichtet über die Einzelheiten der Synthese von X und von dessen Hydrierungsprodukten.



Zur Darstellung von X nitriert man 2-Nitro-4-acetamino-tert.-butylbenzol (II), wobei neben der gewünschten *o*-Dinitroverbindung V als Hauptprodukt das *p*-Isomere IV entsteht. Die Zuordnung liefert das NMR-Spektrum; die Kopplung der *o*-ständigen Wasserstoffatome in V bei 7.68 und 8.34 ppm beträgt 9 Hz. Die Desaminierung des diazotierten Amins VI zu VII gelingt mit Äthanol besser als mit unterphosphoriger Säure; die partielle Reduktion von VII mit Zinn(II)-chlorid führt zum Nitrilanilin VIII. Da die Desaminierung von VIII zum gleichen 2-Nitro-tert.-butylbenzol (I) führt wie die von III, ist bewiesen, daß in VII, wie erwartet, die sterisch weniger behinderte Nitrogruppe reduziert wird. Die Sandmeyer-Reaktion von VIII zu X gelingt nur mit 26%. In dem aus VI über das Diazoniumsalz mit konz. Salzsäure erhaltenen 3-Chlor-2-nitro-tert.-butylbenzol (IX) konnte dagegen der Austausch des Halogens durch Cyanid nicht erreicht werden, denn der tert.-Butylrest verdrängt die Nitrogruppe so stark aus der Molekelebene, daß die Aktivierung der C-Cl-Bindung verloren geht.

¹⁾ H. MUSSO und H. SCHRÖDER, Chem. Ber. 98, 1562 [1965], vorstehend.

Die Hydrierung des 2-Nitro-3-tert.-butyl-benzonitrils (X) mit Platin in Äthanol führt zum 2-Amino-3-tert.-butyl-benzamid (XI, 13%), dessen Konstitution durch die IR-Banden²⁾ der Aminogruppe (3465, 3325/cm) und der Amidgruppe (NH₂ 3537, 3421; C=O 1659/cm) sowie das Fehlen einer Nitrilbande sichergestellt ist. Hydriert man dagegen mit Palladium auf Bariumsulfat in Dioxan/Äthanol (3:1), so isoliert man neben dem Amino-amid XI (20%) in etwa gleicher Menge (23%) das 2-Amino-3-tert.-butyl-benzonitril (XII), dessen IR-Spektrum²⁾ neben der Aminogruppe (3526, 3412/cm) auch die Nitrilfunktion (2215/cm) anzeigt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK danken wir für die Unterstützung, ganz besonders für die Förderung von H. S. durch ein Stipendium des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, korr. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421 in KBr und 10⁻³ *m* CCl₄-Lösung, Schichtdicke 5 cm. Es wurde mit Lösungsmittel kompensiert. NMR-Spektren: Varian A 60, Tetramethylsilan als innerer Standard. Petroläther (60–70°).

2.5-Dinitro-4-acetamino-tert.-butylbenzol (IV): 25.0 g *2-Nitro-4-acetamino-tert.-butylbenzol* (II)³⁾ wurden unter Rühren bei 37° innerhalb einer Stde. in kleinen Portionen in 100 ccm *Salpetersäure* (*d* 1.50) eingetragen; der Ansatz wurde noch 30 Min. bei 37° gerührt und langsam unter Rühren auf 500 g Eis gegossen. Das klebrige Produkt wusch man mit Wasser, nahm es in Benzol auf und chromatographierte die i. Vak. eingeengte Lösung an Kieselgel mit Benzol. Eine rote Zone wanderte voran, dahinter war die Säule gleichmäßig gelb gefärbt. Eindampfen der Fraktion hinter der roten Zone lieferte ein erstarrendes gelbes Öl, das aus Benzol/Petroläther 8.5 g (29%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 132–135° ergab. Zur Analyse wurde bei 120° i. Hochvak. sublimiert. NMR (CDCl₃): Singulets bei 8.84 (1), 8.39 (1), 2.29 (3), 1.40 (9) ppm. IR (KBr): 3356, 1718, 1575, 1543, 1504, 1374, 1339, 912, 876, 819, 762/cm.

C₁₂H₁₅N₃O₅ (281.3) Ber. C 51.24 H 5.38 N 14.94 Gef. C 51.42 H 5.64 N 15.01

2.3-Dinitro-4-acetamino-tert.-butylbenzol (V): Nachdem IV die Chromatographiesäule verlassen hatte, hinterließen die Eluate nur wenig eines nicht erstarrenden roten Öles. Man wusch die Säule weiter mit Benzol, bis der Abdampfdruck wieder zunahm und fest wurde. Aus Benzol/Petroläther erhielt man 5.0 g (17%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 135–136.5°, die zur Analyse bei 120° i. Hochvak. sublimiert wurden. NMR (CDCl₃): Dubletts bei 8.34 (1) und 7.68 (1) ppm, *J* = 9 Hz, Singulets bei 2.13 (3) und 1.33 (9) ppm. IR (KBr): 3297, 1672, 1546, 1366, 1351, 839, 830, 820/cm.

C₁₂H₁₅N₃O₅ (281.3) Ber. C 51.24 H 5.38 N 14.94 Gef. C 51.34 H 4.89 N 14.88

Während der Chromatographie kann man IV und V am besten an den C=O-Banden (1718 und 1672/cm), der intensiven Bande bei 912/cm (IV) und der Bandenstruktur um 830/cm (V) unterscheiden.

2.3-Dinitro-4-amino-tert.-butylbenzol (VI): 5.2 g *V* rührte man 3 Stdn. in 200 ccm 50-proz. *Schwefelsäure* auf dem siedenden Wasserbad, goß die Lösung auf 600 g Eis und neutralisierte mit festem Natriumcarbonat. Das ausgefallene Produkt chromatographierte man mit Benzol an Kieselgel, wobei die gelbe Hauptzone aus Benzol/Petroläther 3.8 g (86%) orangefarbene

²⁾ Die Bandenzuordnung ist an Hand des Vergleichsmaterials in Tab. 2 in l. c.¹⁾ eindeutig.

³⁾ H. J. B. BIEKART, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **71**, 321 [1952].

Kristalle vom Schmp. 130.5–133° ergab. Zur Analyse wurde i. Hochvak. sublimiert. NMR (CDCl₃): Dubletts bei 7.52 (1) und 6.90 (1) ppm, $J = 9$ Hz, Singulets bei 1.35 (9) ppm. IR (KBr): 3450, 3333, 1639, 1546, 1370, 1342, 1274, 828, 816/cm.

C₁₀H₁₃N₃O₄ (239.2) Ber. C 50.20 H 5.48 N 17.57 Gef. C 50.27 H 5.25 N 17.35

2,3-Dinitro-tert.-butylbenzol (VII): Zu einer siedenden und gerührten Lösung von 10.5 g *VI* in 210 ccm *absol. Äthanol* und 52 ccm konz. Schwefelsäure gab man 28.3 g fein gepulvertes *Natriumnitrit* in kleinen Portionen, kochte den Ansatz noch 10 Min. und goß ihn auf Eis. Die mit Natriumcarbonat abgestumpfte und filtrierte Lösung wurde ausgeäthert und der Abdampfrückstand des Ätherextraktes gemeinsam mit dem Filterrückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Aus dem Rückstand der ersten gelben Zone erhielt man aus etwas Benzol enthaltendem Petroläther 5.4 g (55%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 82 bis 84°, die zur Analyse bei 70° i. Hochvak. sublimiert wurden. IR (KBr): 2967, 1546, 1370, 1348, 851, 828, 812, 754/cm.

C₁₀H₁₂N₂O₄ (224.2) Ber. C 53.57 H 5.39 N 12.50 Gef. C 53.37 H 5.55 N 12.75

2-Nitro-3-amino-tert.-butylbenzol (VIII): Zu einer Lösung von 6.3 g *VII* in 50 ccm *absol. Äthanol* tropfte man in 45 Min. bei 10–12° unter Rühren eine mit Chlorwasserstoff gesätt. Lösung von 26.5 g *Zinn(II)-chlorid-dihydrat* in 140 ccm *absol. Äthanol*. Nach Aufbewahren im Eisschrank über Nacht und weitgehendem Abdampfen des Äthanol machte man mit 2n NaOH alkalisch und ätherte aus. Den Rückstand aus der getrockneten und abgedampften Ätherlösung chromatographierte man mit Benzol an Kieselgel und erhielt aus der ersten roten Zone ein tieforangefarbenes Öl, das bei 120°/0.1 Torr (112–114°/0.04 Torr) destillierte. Ausb. 3.1 g (57%), n_D^{20} 1.5565. IR (CCl₄): NH₂ 3491 und 3403/cm.

C₁₀H₁₄N₂O₂ (194.2) Ber. C 61.83 H 7.27 N 14.42 Gef. C 61.93 H 7.53 N 14.49

2-Nitro-3-diacetylamino-tert.-butylbenzol: 75 mg *VIII* kochte man in 1.2 ccm *Acetanhydrid* und etwas wasserfreiem Natriumacetat 45 Min. unter Rückfluß und kochte nach Abdampfen i. Vak. den Rückstand mit Benzol aus. Der Benzolextrakt wurde filtriert und abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Benzol/Petroläther 70 mg (65%) farblose Nadeln vom Schmp. 110–112°, die zur Analyse bei 70° i. Hochvak. sublimiert wurden. Der Acetylgehalt ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (CDCl₃): Singulets bei 2.30 (2 COCH₃, 6 Protonen) und 1.44 ppm (tert.-Butyl 9 Protonen).

C₁₄H₁₈N₂O₄ (278.3) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.46 H 6.35 N 10.07

2-Nitro-3-tert.-butyl-benzonitril (X): 1.0 g *VIII* wurden in 1.6 ccm konz. Schwefelsäure verrührt, bis alles gelöst war, dann tropfte man bei –13 bis –15° in 30 Min. 360 mg *Natriumnitrit* in 1.5 ccm Wasser zu und rührte noch 30 Min. bei derselben Temperatur. Zu einer Lösung von 1.44 g *Kupfersulfat-pentahydrat* in 40 ccm Wasser tropfte man eine Lösung von 1.52 g *Kaliumcyanid* in 20 ccm Wasser und versetzte anschließend mit 2.20 g Natriumhydrogencarbonat. Nun tropfte man die filtrierte Diazoniumsalzlösung unter Rühren bei Raumtemperatur im Laufe von 15 Min. in die Kupfercyanidlösung und rührte noch 15 Min. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag wurde 3 mal mit heißem Benzol extrahiert, der eingeeignete Extrakt an Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Die Fraktion direkt hinter der ersten gelben Zone lieferte nach Abdampfen und zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Benzol enthaltendem Petroläther 272 mg (26%) farblose Kristalle vom Schmp. 61–62°. Zur Analyse sublimierte man bei 50° i. Hochvak. IR (CCl₄): C≡N 2239/cm; (KBr): 2985, 2237, 1538, 1370, 851, 803, 760, 716/cm.

C₁₁H₁₂N₂O₂ (204.2) Ber. C 64.69 H 5.92 N 13.72 Gef. C 64.72 H 5.95 N 13.88

2-Nitro-tert.-butylbenzol (I)

a) 500 mg VIII desaminierte man in 9 ccm *absol. Äthanol* und 2.5 ccm konz. Schwefelsäure mit 1.1 g *Natriumnitrit* analog der Darstellung von VII. Bei der Chromatographie des Reaktionsproduktes an Kieselgel mit Benzol erhielt man aus der ersten, schnell wandernden Zone ein orangefarbenes Öl, das nach Wasserdampfdestillation bei 130°/12 Torr siedete; Ausb. 170 mg (37%); n_D^{20} 1.5174 (Lit.³⁾: 1.5171).

b) Aus *2-Nitro-4-amino-tert.-butylbenzol* (III)³⁾ erhielt man wie unter a) die gleiche Verbindung, n_D^{20} 1.5170. Beide Präparate lieferten identische IR-Spektren.

3-Chlor-2-nitro-tert.-butylbenzol (IX): Zu einer Suspension von 1.0 g VI in 9 ccm konz. Salzsäure gab man 9 ccm *absol. Äthanol* und tropfte dann bei -10° unter Rühren eine Lösung von 600 mg *Natriumnitrit* in möglichst wenig Wasser zu. Nachdem sich die Lösung langsam auf $+15^\circ$ erwärmt hatte, heizte man sie auf 75° . Die mit Wasser verdünnte und mit festem Natriumcarbonat neutralisierte Lösung wurde ausgeäthert und der Abdampfrückstand des Ätherextraktes mit Benzol an Kieselgel chromatographiert. Den Rückstand der ersten roten Zone destillierte man mit Wasserdampf und ätherte das Destillat aus. Der Rückstand aus dem getrockneten Ätherextrakt lieferte bei der Destillation i. Hochvak. bei 100° 600 mg (67%) eines gelben Öles vom Schmp. -2 bis -1° . IR (Film): 2941, 1538, 1364, 866, 847, 787, 749, 722, 707/cm.

$C_{10}H_{12}ClNO_2$ (213.7) Ber. C 56.21 H 5.66 Cl 16.60 N 6.57
Gef. C 55.70 H 5.21 Cl 15.35 N 7.47

2-Amino-3-tert.-butyl-benzonitril (XII): 100 mg X wurden in einem Gemisch aus 22.5 ccm Dioxan und 7.5 ccm *Äthanol*, das 0.24 mg Thioharnstoff enthielt, mit 120 mg Pd/BaSO₄ bis zur Aufnahme von 3 Moläquivv. H₂ (12 Stdn.) hydriert. Nach Abdampfen der filtrierten Lösung wurde i. Hochvak. fraktioniert. Das bis 50° übergegangene gelbliche Öl wanderte bei der Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther (60–70°) rasch durch die Säule. Abdampfen des Eluates, Umkristallisieren aus Petroläther und Sublimation bei 50° i. Hochvak. ergab 20 mg (23%) farblose Kristalle vom Schmp. 56–57°. IR (CCl₄): NH 3526, 3412, C≡N 2214/cm.

$C_{11}H_{14}N_2$ (174.2) Ber. C 75.82 H 8.10 N 16.08 Gef. C 75.59 H 8.34 N 16.18

2-Amino-3-tert.-butyl-benzamid (XI)

a) Der vorstehend erhaltene Sublimationsrückstand lieferte bei 130° i. Hochvak. ein farbloses Sublimat, das zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert und erneut bei 110° i. Hochvak. sublimiert wurde: 19 mg (20%) farblose Kristalle vom Schmp. 126.5–127.5°. IR (CCl₄): NH 3537, 3465, 3421, 3325; (KBr): C=O 1659/cm.

$C_{11}H_{16}N_2O$ (192.3) Ber. C 68.72 H 8.39 N 14.75 Gef. C 68.83 H 8.38 N 14.60

b) Die Hydrierung von 67 mg X in 20 ccm *Äthanol* mit 30 mg PtO₂ kam nach ca. 15 Stdn. zum Stillstand. Den Abdampfrückstand der filtrierten Lösung sublimierte man i. Hochvak. bei 130° und chromatographierte das Sublimat mit Benzol/Essigester (10:1) an Kieselgel. Das Eluat der im UV-Licht fluoreszierenden Zone gab aus Benzol/Petroläther 8 mg (13%) Nadeln vom Schmp. 126–127°, im Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der unter a) analysierten Probe.