

Theodor Severin und Manfred Bohn

Reaktionen von Halogennitroverbindungen, I

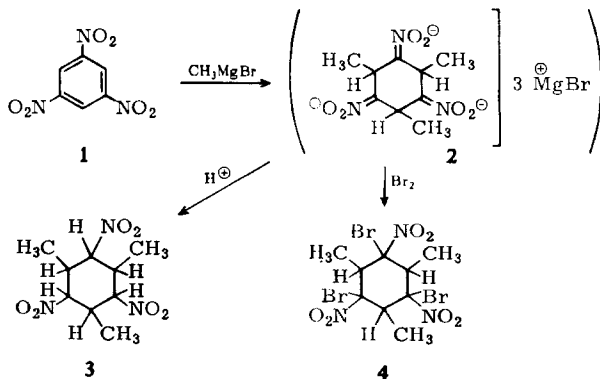
Darstellung und Isomerisierung von 1.3.5-Trinitro-2.4.6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg *)

(Eingegangen am 17. Februar 1967)

Die Darstellung von 1.3.5-Trinitro-2.4.6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (**6a**) aus 2.4.6-Tribrom-2.4.6-trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan (**4**) wird beschrieben. **6a** isomerisiert beim Erhitzen mit Natriumjodid in Aceton unter „Durchklappen“ des Sechsrings zu **6b**.

s-Trinitrobenzol (**1**) läßt sich mit Methylmagnesiumbromid zu 2.4.6-Trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan (**3**) umsetzen. Aus dem als Zwischenprodukt gebildeten Salz **2** erhält man mit Brom die entsprechende Tribromverbindung **4**¹⁾.



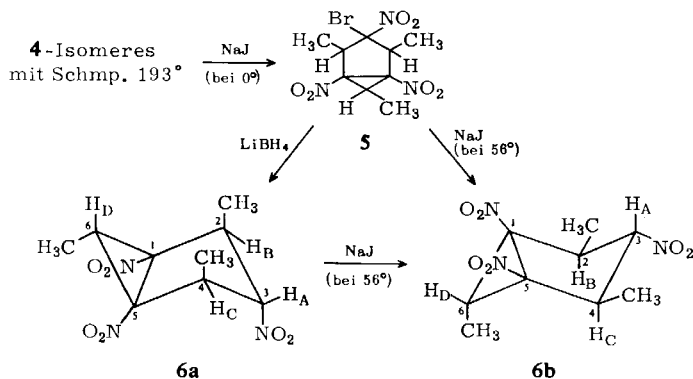
Erwartungsgemäß entsteht dabei eine Reihe isomerer Verbindungen. Aus dem Gemisch ist ein Isomeres vom Schmp. 193° relativ leicht isolierbar¹⁾. (Die wiedergegebenen Formeln **2**, **3**, **4** und **5** sollen über die sterischen Verhältnisse nichts aussagen.)

Läßt man das 4-Isomere in Aceton bei 0° mit Natriumjodid reagieren, so entsteht elementares Jod und in guter Ausbeute das Bicyclohexan-Derivat **5**. Das dritte Brom-Atom wird mit Lithiumborhydrid durch Wasserstoff ersetzt. Die so erhaltene, bei 132° schmelzende Verbindung **6a** geht bei mehrstündigem Kochen mit Natriumjodid

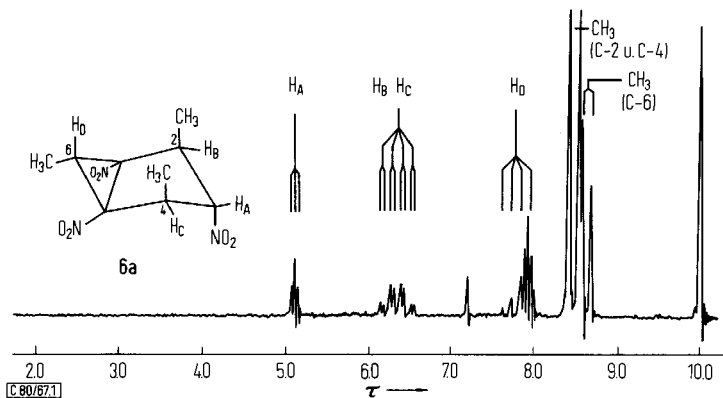
*) Neue Anschrift: Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München.

¹⁾ Th. Severin und R. Schmitz, Chem. Ber. 96, 3081 (1963).

in Aceton annähernd quantitativ in eine isomere, bei 178° schmelzende Verbindung **6b** über. Insbesondere mit Hilfe der NMR-Spektroskopie läßt sich zeigen, daß den Verbindungen **6a** und **6b** die in den Formelbildern wiedergegebenen Strukturen zuzuordnen sind und somit die Isomerisierung unter „Durchklappen“ des Ringes **6a** erfolgt.

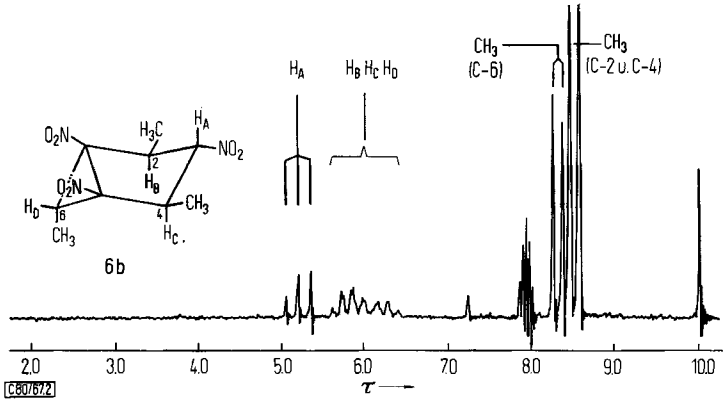


Im NMR-Spektrum von **6a** (Abbild. 1) erscheint H_A als Triplet bei 5.15 τ ($J_{AB} = J_{AC} = 2.5$ Hz). H_B und H_C ergeben infolge der Kopplung mit den Methylgruppen ein *Quadruplett* bei 6.35 τ , wobei die einzelnen Signale durch die schwächere Kopplung mit H_A zu Dubletts aufgespalten sind. Für die beiden Methylgruppen an C-2 und C-4 findet man nur ein Dublett bei 8.50 τ ; für die Methylgruppe an C-6 ein Dublett bei 8.65 τ . Das Signal von H_D ist teilweise durch die Lösungsmittelabsorption überlagert. Die Integration entspricht der getroffenen Formulierung; sie zeigt eindeutig, daß sich nur noch an einem der die Nitrogruppen tragenden C-Atome ein H-Atom befindet. Vor allem ergibt sich, daß die H-Atome und die Methylgruppen an C-2 und C-4 jeweils gleiche Orientierung besitzen.



Abbild. 1. NMR-Spektrum von 1,3,5-Trinitro-2,4,6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (Form **6a**) in Hexadeuteroacetone (TMS als innerer Standard). Die Signale bei 7.20 und 7.95 τ werden vom Lösungsmittel hervorgerufen

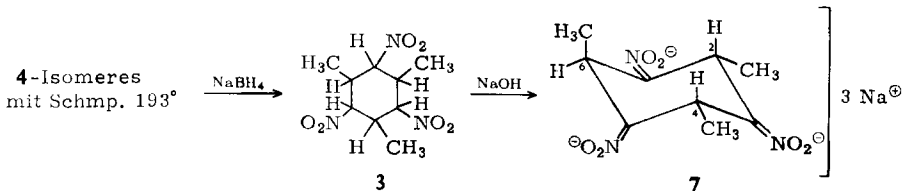
Ebenso eindeutig ist die Zuordnung im NMR-Spektrum von **6b** (Abbild. 2): Von H_A erhält man ein Triplett bei 5.20τ , von H_B , H_C und H_D ein Multiplett um 6.0τ , für die Methylgruppen an C-2 und C-4 wieder nur ein Dublett bei 8.54τ , für die Methylgruppe an C-6 ein Dublett bei 8.33τ . Danach haben auch in **6b** die Methylgruppen und H-Atome an C-2 und C-4 jeweils gleiche Orientierung. Aus der Größe der Kopplungskonstanten ($J_{AB} = J_{AC} = 9.0 \text{ Hz}$) ist zu entnehmen, daß sich in **6b** (im Gegensatz zu **6a**) H_A , H_B und H_C axial in *trans*-Stellung zueinander befinden.



Abbild. 2. NMR-Spektrum von 1.3.5-Trinitro-2.4.6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (Form **6b**) in Hexadeuteroacetone (TMS als innerer Standard). Die Signale bei 7.20 und 7.95τ werden vom Lösungsmittel hervorgerufen

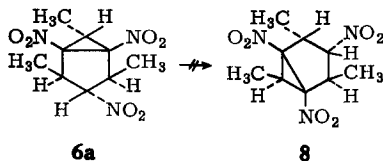
Die Stellung der Methylgruppe an C-6 ergibt sich auf andere Weise. Aus dem 4-Isomeren mit Schmp. 193° erhält man mit Natriumborhydrid das 2.4.6-Trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan (**3**).

3 geht in alkalischer Lösung in das Salz **7** über. Stunden die H-Atome an C-2, C-4 und C-6 auf der gleichen Seite des Ringes, so sollte das NMR-Spektrum von **7** nur ein Quadruplett aufweisen. Tatsächlich findet man zwei Quadrupletts (Flächenverhältnis 2:1) entsprechend der gleichen Anordnung nur zweier Ring-H-Atome. Damit sind auch die sterischen Verhältnisse an C-6 in **6b** festgelegt.



Eine Isomerisierung der Verbindung **6a** wäre nun in einfacher Weise denkbar, wenn man annimmt, daß an C-3 die Nitrogruppe und der Wasserstoff über eine *aci*-Nitro-Gruppierung ihre Plätze tauschen. Man erhält jedoch aus der alkalischen Lösung sowohl von **6a** als auch von **6b** beim Ansäuern die jeweilige Ausgangsverbindung zurück, was diesen Isomerisierungstyp ausschließt.

Auch eine Verschiebung des Dreiringes im Sinne des Überganges von **6a** nach **8** scheidet als Ursache für die Isomerisierung aus, denn dann müßten in einem der Isomeren die beiden Methylgruppen am Fünfring verschiedene Orientierung besitzen, was aber — wie oben erörtert — nicht der Fall ist.



In Übereinstimmung mit allen Befunden steht danach nur das für den Übergang von **6a** nach **6b** formulierte „Durchklappen“ des Ringes. Die Umwandlung von **6a** in **6b** erfolgt nicht beim Kochen in Aceton allein; vielmehr ist Natriumjodid als Katalysator erforderlich. Es ist wohl anzunehmen, daß intermediär der Dreiring geöffnet wird. Erhitzt man **4** mit Natriumjodid in Aceton, so entsteht direkt **6b**.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren in Hexadeuteroaceton wurden mit einem Varian A-60 A Spektrographen aufgenommen; TMS diente als innerer Standard.

3-Brom-1.3.5-trinitro-2.4.6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan (5): Zu 2.0 g *2.4.6-Tribrom-2.4.6-trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan (4)*, Isomeres vom Schmp. 193°¹⁾, gibt man unter Kühlung mit Eiswasser und ständigem Rühren bei Lichtausschluß tropfenweise eine Lösung von 1.2 g *Natriumjodid* in 75 ccm Aceton. Nach einer Stde. wird das Aceton i. Vak. bei Raumtemp. abgedampft und der Rückstand in je 100 ccm Wasser und Äther aufgenommen. Man wäscht die Ätherphase mit 20 ccm 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung, dann mit zweimal 50 ccm Wasser, trocknet über Calciumchlorid und dampft den Äther i. Vak. ab. Schmp. 149° (aus Methanol), Ausb. 78%.

$C_9H_{12}BrN_3O_6$ (338.1) Ber. C 31.97 H 3.58 N 12.43 Gef. C 31.83 H 3.67 N 12.31

1.3.5-Trinitro-2.4.6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan, Isomeres vom Schmp. 132° (6a): Einer Lösung von 1.0 g **5** in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran werden unter Kühlung mit Eiswasser nach und nach 0.6 g *Lithiumborhydrid* zugesetzt. Nach 15 Min. verdünnt man mit 10 ccm Wasser, säuert mit 20-proz. Essigsäure an und schüttelt mit Methylenechlorid aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Schmp. 132° (aus Isopropylalkohol), Ausb. 87%.

$C_9H_{13}N_3O_6$ (259.2) Ber. C 41.70 H 5.06 N 16.22 Gef. C 41.82 H 5.05 N 16.03

1.3.5-Trinitro-2.4.6-trimethyl-bicyclo[3.1.0]hexan, Isomeres vom Schmp. 178° (6b)

a) 1.0 g *2.4.6-Tribrom-2.4.6-trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan (4)*, Isomeres vom Schmp. 193°¹⁾, werden mit 3 g *Natriumjodid* in 100 ccm Aceton 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann verdampft man das Lösungsmittel i. Vak. und gibt zum Rückstand je 100 ccm Wasser und Äther. Die Ätherphase wird erst mit 20 ccm 10-proz. Natriumthiosulfat-Lösung, dann zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und i. Vak. eingedampft. Schmp. 178° (aus Methanol), Ausb. 25%.

b) 1.0 g **5** werden mit 1.0 g *Natriumjodid* in 100 ccm Aceton 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Dann arbeitet man, wie unter a) beschrieben, auf. Schmp. 178° (aus Methanol), Ausb. 73%.

$C_9H_{13}N_3O_6$ (259.2) Ber. C 41.70 H 5.06 N 16.22 Gef. C 41.96 H 5.19 N 16.34

2.4.6-Trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan, Isomeres vom Schmp. 179–183° (**3**): 1.0 g 2.4.6-Tribrom-2.4.6-trinitro-1.3.5-trimethyl-cyclohexan (**4**), Isomeres vom Schmp. 193°¹⁾, in einem Gemisch von 10 ccm Tetrahydrofuran und 20 ccm Formamid werden unter ständigem Schütteln nach und nach mit 0.5 g *Natriumborhydrid* versetzt. Nach 1 Stde. säuert man mit Essigsäure an und schüttelt mit Methylenchlorid aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und i. Vak. eingedampft. Schmp. 179–183° (aus Eisessig), Ausb. 80%.

$C_9H_{15}N_3O_6$ (261.2) Ber. C 41.38 H 5.79 N 16.09 Gef. C 41.59 H 6.15 N 15.82

70 mg dieser Substanz werden in 1 ccm *Trideuteroacetoneitril* gelöst und mit 0.2 ccm 40-proz. *Deuteronatronlauge* durchgeschüttelt. Nach 10 Min. trennt man die organische Phase ab. Die so erhaltene Lösung des *Trinatrium-Salzes 7* wird im NMR-Spektrographen gemessen.

Umlagerung von 6a zu 6b: 1.0 g **6a** werden mit 1.0 g *Natriumjodid* in 100 ccm Aceton 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet, wie bei der Darstellung von **6b** beschrieben, auf. Ausb. 86%.

[80/67]