

Karl-Dietrich Gundermann und Hans-Ulrich Alles¹⁾

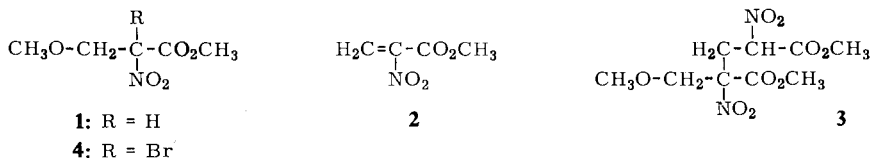
Synthese und Reaktionen von α -Nitro- β -methoxy-propionsäuremethylester, einem „geschützten α -Nitro-acrylsäureester“.

2.4.6-Tricyan-pyridin-*N*-oxid aus Nitroacetonitril

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld
(Eingegangen am 27. Februar 1969)

Der aus α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionsäure-methylester (**6**) durch Methylierung und reduktive Enthalogenerung glatt darstellbare α -Nitro- β -methoxy-propionsäure-methylester (**1**) geht leicht in den unbeständigen α -Nitro-acrylsäure-methylester (**2**) über, welcher durch Michael-Addition mit **1** oder durch Diels-Alder-Reaktion mit Anthracen abgefangen werden kann. Kalium-*aci*- α -nitro- β -hydroxy-propionitril (**9**) ergibt beim Ansäuern 2.4.6-Tricyan-pyridin-*N*-oxid (**10**).

Frühere Versuche²⁾, aus α -Brom- β -methoxy-propionsäure-methylester und Natriumnitrit in Dimethylformamid bei Gegenwart von Phloroglucin nach Kornblum³⁾ α -Nitro- β -methoxy-propionsäure-methylester (**1**) als Vorstufe des vermutlich hochreaktionsfähigen α -Nitro-acrylsäure-methylesters (**2**) darzustellen, hatten zu α,α' -Dinitro- α -methoxymethyl-glutarsäuredimethylester (**3**) geführt. Offenbar war **2** partiell aus **1** entstanden, worauf Michael-Addition von **1** und **2** zu **3** erfolgte:



Es erschien erfolgversprechend, **1** über das entsprechende α -Brom-Derivat **4** zu synthetisieren, aus dem Methanol-Abspaltung nicht möglich ist; die Überführung von **4** in **1** durch vorsichtige Reduktion sollte möglich sein, ohne daß Methanol aus **1** eliminiert wird (z.B. bei Vermeidung sauren Mediums). Bereits Meisenheimer⁴⁾ war es gelungen, 1-Brom-1.1-dinitro-2-äthoxy-äthan mit Kaliumjodid in das Kaliumsalz des *aci*-1.1-Dinitro-2-äthoxy-äthans zu überführen, das beim Ansäuern die entsprechende Nitroverbindung lieferte.

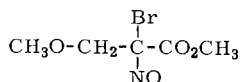
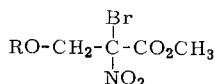
¹⁾ H.-U. Alles, Teil der Dissertat., Techn. Hochschule Clausthal-Zellerfeld 1965; K.-D. Gundermann und H.-U. Alles, Angew. Chem. 78, 906 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966).

²⁾ K.-D. Gundermann, W. Cohnen und H.-U. Alles, Chem. Ber. 97, 647 (1964).

³⁾ N. Kornblum in: Org. Reactions, Vol. 12, S. 107, J. Wiley & Sons, New York 1962.

⁴⁾ J. Meisenheimer, Ber. dtsh. chem. Ges. 36, 437 (1903).

Die Umsetzung von α -Oximino- β -methoxy-propionsäure-methylester²⁾ mit *N*-Brom-succinimid nach *Iffland* und Mitarb.⁵⁾ führte zu einer tiefblauen Nitrosoverbindung (wahrscheinlich **5**), die sich bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung von Brom und von nitrosen Gasen zersetzte; sie wurde daher sogleich mit wäßrig-acetonischem Kaliumpermanganat weiteroxydiert und lieferte den erwarteten α -Brom- α -nitro-Ester **4**, jedoch nur in ca. 40proz. Ausbeute. Der recht stabile Ester **4** siedet bei 68°/0.2 Torr unzersetzt.

**5****6:** R = H**7:** R = CH₃CO

Ein bequemerer Weg zu **4** führt über den von *Dornow* und *Müller*⁶⁾ beschriebenen α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionsäure-methylester (**6**). Die Verätherung der Hydroxy-Gruppe gelang nicht mit Diazomethan in Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid^{7,8)}, jedoch recht glatt mit Trimethyloxonium-fluorborat ohne Lösungsmittel (80% **4**). Der nicht methylierte Ausgangsester wurde nach Behandlung des Gemisches aus **4** und **6** mit Benzoylchlorid in Benzol durch fraktionierte Destillation abgetrennt⁹⁾; ohne vorherige Benzoylierung ist eine destillative Trennung des Gemisches nicht möglich. **4** liefert mit Kaliumjodid in wäßrigem Aceton bei ca. 0° wie erwartet **1**.

Auch α -Brom- α -nitro- β -hydroxy- (**6**) und α -Brom- α -nitro- β -acetoxy-propionsäure-methylester (**7**) reagieren mit Kaliumjodid unter Jodabscheidung und Bildung der entsprechenden entbromierten Verbindungen: jedoch erfolgt sehr rasche Abspaltung von Wasser bzw. Essigsäure und anschließende Polykondensation. α -Nitro- β -hydroxy-propionsäure-äthylester wurde von *Babiewskii*, *Belikow* und *Tichonowa*¹⁰⁾ durch Kondensation von Nitroessigsäure-äthylester mit Formaldehyd bei -10° erhalten. Geringfügige Abweichungen von den angegebenen Bedingungen führen ebenfalls zur Verharzung¹⁰⁾. Daß der entsprechende Methylester in offenbar geringer Ausbeute aus **6** und Kaliumjodid entsteht und leicht in α -Nitro-acrylsäure-methylester (**2**) übergeht, konnten wir durch dessen Abfangen mit Anthracen zu **8** (vgl. weiter unten) feststellen.

Bei der eben beschriebenen Methode zur Darstellung von **1** aus **4** ist die Entfernung des anfallenden Jods lästig. Zweckmäßiger erwies sich die reduktive Bromabspaltung aus **4** mit Natriumborhydrid bei pH 4–5. Die Ausbeute beträgt bis zu 70%.

α -Nitro- β -methoxy-propionsäure-methylester (**1**) läßt sich im Ölpumpenvakuum unzersetzt destillieren und ist bei Raumtemperatur monatelang haltbar, zeigt also keine Neigung zur Methanol-Abspaltung. Die Konstitution ergibt sich aus dem IR-Spektrum (C=O-Bande bei 1760, NO₂-Banden bei 1545 und 1360/cm) sowie aus

⁵⁾ *D. C. Iffland* und *T.-F. Yen*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 4083 (1954).

⁶⁾ *A. Dornow* und *A. Müller*, *Chem. Ber.* **93**, 27 (1960).

⁷⁾ *E. Müller* und *W. Rundel*, *Angew. Chem.* **70**, 105 (1958).

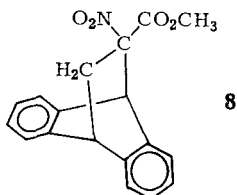
⁸⁾ *M. Neeman*, *M. C. Caserio*, *J. D. Roberts* und *W. S. Johnson*, *Tetrahedron* [London] **6**, 36 (1959).

⁹⁾ Dies ist für die Weiterverarbeitung zu **1** nicht erforderlich.

¹⁰⁾ *K. K. Babiewskii*, *W. M. Belikow* und *N. A. Tichonowa*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* **160**, 103 (1965), *C. A.* **62**, 11702 (1965).

der katalytischen Hydrierung zu *O*-Methyl-serin; daneben entstehen kleine Mengen Aminosäuren, vermutlich über intermediär gebildeten α -Nitro-acrylsäure-methylester.

Beim Erwärmen auf ca. 100° spaltet **1** rasch Methanol ab unter Harzbildung; **3** läßt sich nicht isolieren. Dagegen werden bei der Methanol-Abspaltung aus **1** in Chlorbenzol bei Gegenwart von Anthracen bis zu 65% des Diels-Alder-Addukts **8** erhalten.



Das Michael-Additionsprodukt **3** aus **1** und **2** entsteht nicht beim bloßen Erhitzen von **1**, obwohl thermische Methanol-Abspaltung zu **2** stattfindet, weil **1** nicht in der für die Michael-Addition notwendigen¹¹⁻¹⁵) anionischen Form vorliegt. Nach Überführung von **1** in sein *aci*-Kaliumsalz und langsame Zugabe eines halben Äquivalents Schwefelsäure wurde in ca. 60proz. Ausbeute **3** erhalten. Größere Mengen Verharzungsprodukt entstehen, wenn man die Schwefelsäure rasch zugibt und damit der α -Nitro-acrylester nicht mehr überwiegend zu **3** abgefangen werden kann, weil die Konzentration an **1**-Anion zu schnell absinkt. In fast 70proz. Ausbeute entsteht **3**, wenn man äquimolare Mengen *aci*-Kaliumsalz von **1** und freies **1** in Methanol umsetzt.

1 stellt somit einen „geschützten α -Nitro-acrylsäureester“ dar, der für präparative Zwecke wegen seiner Haltbarkeit sicher besser geeignet ist als der einfacher herstellbare, aber instabile α -Nitro- β -hydroxy-propionsäure-äthylester¹⁰).

Bisher gelang es nicht, monomeren α -Nitro-acrylsäure-methylester (**2**) aus **1** darzustellen. Die beschriebenen Ergebnisse unterstreichen die Vermutung²), daß α -Nitro-acrylester nur wenig reaktionsträger sind als das bisher ebenfalls nur als Zwischenstufe, jedoch nicht in Substanz erhaltene 1.1-Dinitro-äthylen^{15, 16}).

Versuche, das **1** analoge α -Nitro- β -methoxy-propionitril als „geschütztes α -Nitro-acrylnitril“ auf einem der Darstellung von **1** entsprechenden Wege zu synthetisieren, verliefen unbefriedigend: die Darstellung von α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionitril gelang nur mit sehr schlechter Ausbeute. Bromierung von *aci*-Nitro-acetonitril-Salzen führte bisher stets zum Dibrom-Derivat (entsprechend dem Verhalten von Dinitromethan¹⁷), das natürlich nicht weiter mit Formaldehyd zur Methylolverbindung umgesetzt werden kann. Daher wurde das Kaliumsalz des *aci*-Nitro-acetonitrils mit Formaldehyd zu dem recht instabilen, aber nahezu rein erhaltenen Kaliumsalz des *aci*- α -Nitro- β -hydroxy-propionitrils (**9**) kondensiert.

¹¹) H. Feuer und R. Miller, J. org. Chemistry **26**, 1348 (1961).

¹²) H. Feuer, G. Leston, R. Miller und A. T. Nielsen, J. org. Chemistry **28**, 339 (1963).

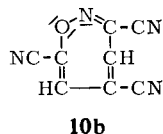
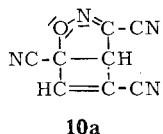
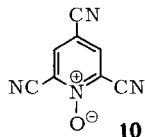
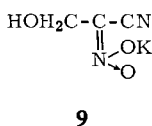
¹³) E. D. Bergmann, D. Ginsburg und R. Pappo, Org. Reactions **X**, 179 (1959).

¹⁴) K. Klager, J. org. Chemistry **16**, 161 (1951).

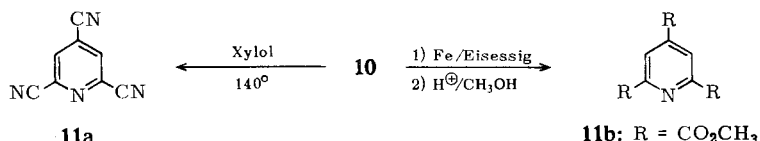
¹⁵) M. B. Frankel, J. org. Chemistry **23**, 813 (1957).

¹⁶) L. Zeldin und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4708 (1957).

¹⁷) F. C. Schmidt, C. E. Sunderlin und Q. P. Cole, J. org. Chemistry **9**, 419 (1944).



Die durch Ansäuern der wäßrigen Lösung dieses Salzes bei 0° und sofortige Ätherextraktion erhaltenen Produkte waren sehr zersetzlich; u. a. wurde Blausäure abgespalten. Durch Addition an Anthracen ließ sich α -Nitro-acrylnitril nicht nachweisen. Versetzte man dagegen die wäßrige Lösung des *aci*-Kaliumsalzes **9** bei Raumtemperatur mit einem Überschuß verdünnter Schwefelsäure, so schied sich unter Entwicklung nitroser Gase in ca. 50proz. Ausbeute kristallines 2.4.6-Tricyan-pyridin-*N*-oxid (**10**) ab. Dessen Konstitution ist durch die physikalischen Daten (IR: scharfe Aryl-CH-Bande bei 3100, Nitrilbande bei 2250, C=C- bzw. C=N-Valenzschwingung bei 1620, N—O-Bande bei 1275/cm; NMR: nur ein scharfes Singulett bei $\delta = 8.82$ ppm; Massenspektrum: M = 170, für *N*-Oxide typischer¹⁸⁾ Peak bei M - 16 = 154)¹⁹⁾ und durch chemische Methoden gesichert: Mit Dimethylanilin/Salzsäure gab **10** in der Wärme eine für *N*-Oxide charakteristische, tiefe Blaufärbung (vgl. *Coats* und *Katritzky*²⁰⁾), die bei Zugabe von Äthanol nach Tiefviolett umschlug. Reduktion mit Eisen in Eisessig und anschließende Methanolyse mit absol. Methanol/Chlorwasserstoff lieferte Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6)-trimethylester (**11b**):



Außerdem ließ sich **10** durch 30stdg. Erhitzen in Xylol in 2.4.6-Tricyan-pyridin (**11a**) überführen. Diese Redoxreaktion wurde noch nicht näher untersucht (vgl. auch l. c. 21)). Die Beteiligung von Autoxydationsprodukten des Xylols geht daraus hervor, daß die Desoxydation von **10** in Xylol bei Licht- und Luftausschluß erheblich langsamer abläuft. Keinen Erfolg hatten Reduktionsversuche mit Triphenylphosphin²²⁾ in Xylol oder mit Phosphortrichlorid in Chloroform²³⁾. **11a** läßt sich aus Pyridin-tricarbonsäure-trimethylester durch Dehydratisierung des Triamids mit Phosphoroxchlorid darstellen. Saure Hydrolyse von **10** ohne vorherige Reduktion der Aminoxid-Funktion verläuft unter noch nicht näher untersuchter partieller Decarboxylierung. Deshalb blieben auch die bisher von uns unternommenen Versuche einer Synthese von **10** aus Kollidin erfolglos.

¹⁸⁾ T. A. Bryce und J. R. Maxwell, Chem. Commun. **1965**, 206.

¹⁹⁾ Die Herren Prof. Dr. W. Lüttke und Prof. Dr. G. Spiteller, Göttingen, denen wir sehr für die Aufnahmen und Diskussion der NMR- und der Massenspektren danken, äußerten auf Grund dieser Spektren als erste die Vermutung, daß **10** ein symmetrisch substituiertes Tricyan-pyridin-*N*-oxid sei und nicht wie von uns zuerst angenommen **10a** oder **10b**.

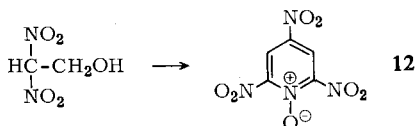
²⁰⁾ N. A. Coats und A. R. Katritzky, J. org. Chemistry **24**, 1836 (1959).

²¹⁾ A. Alkaitis und M. Calvin, Chem. Commun. **1968**, 292.

²²⁾ L. Horner und H. Schaefer, Angew. Chem. **68**, 480 (1956).

²³⁾ E. C. Taylor, J. org. Chemistry **25**, 1716 (1960); E. Ochiai, ebenda **18**, 534 (1953).

Die Bildung von **10** aus **9** erinnert an die einer bereits von *Duden* und *Ponndorf*²⁴⁾ beschriebenen, seinerzeit nicht aufgeklärten Verbindung $C_5H_2N_4O_7$ beim Erwärmen von 2.2-Dinitro-äthanol; wie aus IR- und NMR-Spektrum hervorgeht, handelt es sich um das 2.4.6-Trinitro-pyridin-*N*-oxid (**12**):



Bemerkenswert ist, daß *Klager* und Mitarbb.²⁵⁾ beim partiellen Ansäuern von Lösungen des Kaliumsalzes des *aci*-Dinitro-äthanolis nicht die von *Duden* und *Ponndorf* beschriebene Substanz erhielten, sondern das Kaliumsalz des Kondensationsproduktes aus 2 Mol Dinitromethan und Formaldehyd, nämlich das Kaliumsalz des *aci*-1.1.3.3-Tetranitro-propans.

Der Mechanismus der Bildung sowohl von **10** als auch von **12** ist bisher noch nicht aufgeklärt; Untersuchungen hierzu sind im Gange.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Scholven-Chemie AG*, Gelsenkirchen, danken wir sehr für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

α-Brom-*α*-nitro-*β*-methoxy-propionsäure-methylester (**4**)

a) Aus *α*-Brom-*α*-nitro-*β*-hydroxy-propionsäure-methylester (**6**): Eine Mischung aus 57.6 g (0.25 Mol) **6**⁶⁾ und 40.0 g (0.27 Mol) *Trimethyloxonium-fluoroborat*²⁶⁾ ließ man unter Feuchtigkeitsausschluß bei 40° reagieren, wobei unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung Verflüssigung eintrat. Das Fortschreiten der Reaktion wurde IR-spektrophotometrisch anhand der Intensitätsabnahme der Hydroxylbande verfolgt, die nach 30 Stdn. beendet war. Das Reaktionsgemisch wurde auf 150 g Eis gegossen, gut durchgeschüttelt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit Wasser und verd. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, bis die Waschlösung pH ~7 erreicht hatte. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers, zuletzt i. Vak., fraktionierte man den Rückstand über eine kurze Widmer-Kolonnen:

Nach 0.7 g Vorlauf (Sdp._{0.6} 77–81°; n_D^{20} 1.463) gingen 49.0 g eines bei 81–82°/0.6 Torr siedenden Gemisches aus **6** und **4** über (n_D^{20} 1.4685–1.4708), das aufgrund des Brechungsindex ca. 7.0 g **6** enthielt²⁷⁾. Nach 11 stdg. Erhitzen mit 4.40 g *Benzoylchlorid* in 100 ccm absol. Benzol unter Rückfluß lieferte die Fraktionierung 40.2 g (76% d. Th., bez. auf umgesetztes **6**) *α*-Brom-*α*-nitro-*β*-methoxy-propionsäure-methylester (**4**), Sdp._{0.2} 66–68°, n_D^{20} 1.4655.

$C_5H_8BrNO_5$ (242.0) Ber. C 24.80 H 3.33 N 5.79 Gef. C 24.98 H 3.46 N 5.38

IR (kapillar): C=O 1755, NO₂ 1575 und 1335/cm.

²⁴⁾ P. Duden und G. Ponndorf, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2031 (1905).

²⁵⁾ K. Klager, J. P. Kispersky und E. Hamel, J. org. Chemistry **26**, 4368 (1961).

²⁶⁾ H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, J. prakt. Chem. **154**, 111 (1940).

²⁷⁾ Das Gemisch kann direkt zur Weiterverarbeitung zu **1** eingesetzt werden.

Neben **4** erhielt man 8,3 g *α -Brom- α -nitro- β -benzoyloxy-propionsäure-methylester*, Sdp._{0,4} 153–154°, n_D^{20} 1.5416; Schmp. 40–41° (aus 98proz. Propanol).

$C_{11}H_{10}BrNO_6$ (332.1) Ber. C 39.78 H 3.03 N 4.22 Gef. C 40.05 H 3.16 N 3.83

Bei Anwendung eines 100proz. Überschusses von Trimethyloxonium-fluoroborat wurden nach 44 Stdn. bei 40° 80% an **4** (bez. auf umgesetztes **6**) erhalten; 8% **6** hatten sich nicht umgesetzt.

α -Brom- α -nitro- β -acetoxy-propionsäure-äthylester: 10,0 g *α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionsäure-äthylester*⁶⁾ wurden mit 3,5 g *Acetylchlorid* in 25 ccm trockenem Chloroform 3 Stdn. rückfließend erhitzt. Fraktionierung lieferte 10,3 g (88%) des *β -Acetoxysters*, Sdp._{1,0} 97–98°, n_D^{20} 1.4654.

$C_7H_{10}BrNO_6$ (284.1) Ber. C 29.60 H 3.55 N 4.93 Gef. C 29.25 H 3.57 N 4.58

α -Brom- α -nitro- β -acetoxy-propionsäure-methylester (**7**): Ausb. 90%, Sdp._{0,3} 87–88°, n_D^{20} 1.4689.

$C_6H_8BrNO_6$ (270.1) Ber. C 26.64 H 2.98 N 5.18 Gef. C 26.66 H 3.04 N 5.01

b) Aus *α -Oximino- β -methoxy-propionsäure-methylester*: Zu einer Suspension von 27,3 g (0,15 Mol) *N-Brom-succinimid* in 75 ccm Wasser tropfte man bei 0° in 10 Min. unter heftigem Rühren eine Lösung von 7,4 g (50 mMol) *α -Oximino- β -methoxy-propionsäure-methylester*²⁾. Anschließend wurde noch 30 Min. bei 0° weitergerührt. Man verrührte 10 mal mit je 50 ccm eiskaltem Petroläther und dekantierte die tiefgrünen Extrakte. Die vereinigten Extrakte wurden mit Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat bei 0° getrocknet. Einengen i. Vak. (wobei bromhaltiges Lösungsmittel abdestillierte) lieferte 8,7 g eines blauen Öls (*α -Brom- α -nitroso- β -methoxy-propionsäure-methylester*), dessen Brechungsindex bei 20° in 30 Min. von 1,4615 auf 1,4631 anstieg und dessen Dämpfe stark tränenenergend wirkten. Die Lösung des Rohprodukts in 70 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton wurde unter Rühren in 30 Min. mit 10 g (63 mMol) *Kaliumpermanganat* in 400 ccm Wasser versetzt. Nach 2,5stdg. Rühren extrahierte man mit 600 ccm Äther, wusch mit Wasser und trocknete mit Natriumsulfat. Der gelbe, ölige Rückstand (6,1 g) lieferte 4,0 g **4** (32%), Sdp._{0,2} 66–68°, n_D^{20} 1,4655, nach 0,9 g Vorlauf (8%) vom Sdp._{0,2} 62–66°, n_D^{20} 1,4615.

α -Nitro- β -methoxy-propionsäure-methylester (**1**)

a) Zur heftig gerührten Lösung von 9,6 g (40 mMol) **4**²⁸⁾ in 400 ccm Methanol tropfte man in 20 Min. die frisch bereitete Lösung von 2,28 g (60 mMol) *Natriumborhydrid* in 23 ccm Wasser. Durch mäßige Außenkühlung wurde die Temp. auf 15–20° gehalten. Den pH-Wert hielt man während des Zutropfens durch Zugabe von 30proz. Schwefelsäure auf 4,5 (Titrator TTT 1 Radiometer, Kopenhagen). Man rührte noch 1 Stde. und destillierte das Methanol i. Vak. ab. Der Rückstand wurde mit 25 ccm Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase trocknete man nach Waschen mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser über Natriumsulfat.

Die Fraktionierung des nach Abdampfen des Äthers verbleibenden gelben Öls lieferte 4,5 g (70%) **1**, Sdp._{0,3} 66–68°, n_D^{20} 1,4305.

$C_5H_9NO_5$ (163.1) Ber. C 36.80 H 5.55 N 8.59 Gef. C 37.03 H 5.45 N 8.78

Katalytische Hydrierung mit Platindioxid in Methanol + 10% Eisessig und anschließende Hydrolyse durch 2stdg. rückfließendes Erhitzen mit *Salzsäure* lieferte 37% *O-Methyl-serin*²⁹⁾.

²⁸⁾ Das wie oben beschriebene Rohprodukt der Umsetzung aus **6** und Trimethyloxonium-fluoroborat kann hier eingesetzt werden.

²⁹⁾ K.-D. Gundermann und H.-J. Rose, Chem. Ber. **92**, 1081 (1959).

b) Zu einer kräftig gerührten Lösung von 5.5 g (22.8 mMol) **4** in 20 ccm Methanol wurde bei -5 bis 0° die Lösung von 20.76 g (0.125 Mol) Kaliumjodid in 30 ccm 50proz. wäbr. Methanol in 40 Min. zugetropft, wobei starke Jodabscheidung eintrat. Das Reaktionsgemisch wurde noch 20 Min. bei 0° gerührt, dann i. Vak. eingeeengt, der Rückstand mit 30 ccm Wasser versetzt und das Jod weitgehend mit Äther extrahiert. Die wäbr. Phase versetzte man tropfenweise mit $2n$ HCl und nahm die jeweils auftretende Trübung in Äther auf. Die vereinigten Ätherphasen wurden nach Waschen mit Wasser, verd. Natriumthiosulfatlösung, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers i. Vak. blieben 2.9 g einer hellgelben Flüssigkeit, die i. Hochvak. fraktioniert wurde. Ausb. 2.55 g (69%). Sdp._{0.3} 64 -68° , n_D^{20} 1.4320. Gef. N 8.41. Das IR-Spektrum stimmte mit dem des nach a) erhaltenen Produkts überein.

9.10-Dihydro-9.10-[1-nitro-1-methoxycarbonyl-äthano]-anthracen (**8**): Die Lösung von 3.56 g (20 mMol) Anthracen in 30 ccm siedendem Chlorbenzol wurde 2 Stdn. mit der Lösung von 1.63 g (10 mMol) **1** versetzt. Man erhitzte noch 1 Stde. rückfließend, engte i. Vak. auf das halbe Volumen ein und saugte das beim Abkühlen auskristallisierte Anthracen ab. Nach weiterem Einengen erhielt man neben weiterem Anthracen 2.8 g rohes **8**, das beim Trocknen i. Vak. über Paraffin kristallisierte. Aus Äthanol kamen 2.03 g (65%) mit Schmp. 125° . Bei Umsetzung äquimolarer Mengen Anthracen und **1** erniedrigt sich die Ausb. auf 50%.

$C_{18}H_{15}NO_4$ (309.2) Ber. C 69.91 H 4.86 N 4.54 Gef. C 69.68 H 5.00 N 5.03

IR (in KBr): C=O 1765, NO₂ 1550 und 1350/cm.

a.a'-Dinitro- α -methoxymethyl-glutarsäure-dimethylester (3) aus 1

Die Suspension von 0.32 g (2 mMol) **1** in 1.5 ccm Wasser versetzte man bei 0° langsam mit 1 ccm $2n$ KOH, wobei Auflösung des Esters eintrat. Nach Zugabe von weiteren 0.32 g (2 mMol) **1** in 1.5 ccm Methanol wurde 3 Stdn. heftig geschüttelt. Während dieser Zeit stieg der pH-Wert von 5 auf 7 an, und der Ester löste sich. Man fügte tropfenweise $1n$ H₂SO₄ hinzu (insgesamt 3 ccm) und nahm das sich abscheidende Öl jeweils in Äther auf. Aus der mit verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschenen Ätherphase erhielt man 0.5 g eines dickflüssigen Öls, das nach Trocknen i. Vak. über P₂O₅, KOH und CaCl₂ kristallisierte. Umkristallisation aus Äthanol ergab 0.39 g (66%) **3**, Schmp. 73° ; nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch mit dem bei der Oxydation von α -Oximino- β -methoxypropionsäure-methylester und bei der Umsetzung von α -Brom- β -methoxypropionsäure-methylester mit Natriumnitrit erhaltenen Produkt²⁾.

Kaliumsalz des *aci- α . α' -Dinitro- α -methoxymethyl-glutarsäure-dimethylesters*: Zur Lösung von 1.47 g (5 mMol) **3** in 20 ccm absol. Methanol wurden 9.8 ccm 0.51 n Kaliummethylatlösung gegeben. Nach Abfiltrieren von einer leichten Trübung versetzte man tropfenweise mit absol. Äther. Der voluminöse feinnadelige Niederschlag wurde nach Absaugen mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. über P₂O₅/KOH getrocknet. Ausb. 1.4 g (84%), Zers.-P. 141° .

$K[C_9H_{13}N_2O_9]$ (332.3) Ber. C 32.53 H 3.94 N 8.43 Gef. C 32.31 H 4.02 N 8.45

IR (in KBr): C=O 1690, 1735; NO₂ 1565, 1345/cm.

Kaliumsalz des *aci-Nitro-acetonitrils*: Zur heftig gerührten Lösung von Nitro-acetonitril^{30,31)} in der 20fachen Menge absol. Äther tropfte man eine äquiv. Menge $4n$ Kaliummethylat in absol. Methanol. Das sich abscheidende Salz wurde mit absol. Äther gewaschen und

³⁰⁾ W. Steinkopf und L. Bohrmann, Ber. deutsch. chem. Ges. **43**, 1051 (1908).

³¹⁾ W. Steinkopf, Ber. deutsch. chem. Ges. **42**, 619 (1909).

i. Vak. über $P_2O_5/KOH/CaCl_2$ getrocknet; Zers.-P. 150–155°. Das Produkt verbrennt unter Verpuffen. Ausb. quantitativ.

$K[C_2HN_2O_2$ (124.1) Ber. C 19.37 H 0.81 N 22.60 Gef. C 19.48 H 1.25 N 21.70
IR (in KBr): CN 2210/cm.

Kaliumsalz des aci- α -Nitro- β -hydroxy-propionitrils (9): Beim Versetzen von 2.0 g (16 mMol) *Kaliumsalz des aci-Nitro-acetonitrils* in 5 ccm Wasser mit 3 ccm 40proz. Formalin trat unter Farbvertiefung Erwärmung auf 28–30° ein. Es wurde i. Vak. eingengt und scharf getrocknet. Der Rückstand (2.7 g dunkelbrauner Sirup) löste sich bis auf wenig Harz in 50 ccm absol. Methanol, aus dem das Salz mit absol. Äther ausgefällt und i. Vak. getrocknet wurde, Zers.-P. 118–120°. Das Produkt verbrennt heftig und ist hygroskopisch. Ausb. 1.85 g (75%).

$K[C_3H_3N_2O_3$ (154.2) Ber. C 23.35 H 1.89 N 18.17 Gef. C 22.92 H 1.97 N 17.53
IR (in KBr): CN 2200; OH 3380/cm.

α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionitril: 17.0 g (0.11 Mol) ungereinigtes **9** wurden in 23 ccm Wasser gelöst und bei 0° tropfenweise unter häufigem Umschütteln mit 17.6 g (0.11 Mol) *Brom* versetzt und dann mit Äther extrahiert. Man wusch die Ätherphase mit gesättigter Natriumthiosulfat- und Natriumsulfatlösung. Aus der über Natriumsulfat getrockneten Ätherlösung wurden beim Einengen i. Vak. 17.2 g einer hellgelben Flüssigkeit erhalten (n_D^{20} 1.5168), die sich beim Aufbewahren bei Raumtemp. unter Bildung von Gasblasen rasch dunkel färbte. 4.2 g des Rohproduktes wurden i. Vak. destilliert:

1. Frakt.: 0.4 g, Sdp._{0.6} 50–74°, n_D^{20} 1.5188
2. Frakt.: 0.3 g, Sdp._{0.6} 74°, n_D^{20} 1.5070

Rückstand: 1.5 g braunes Harz. In der Kühlfalle hatten sich 1.6 g Substanz kondensiert (2 Phasen, Geruch nach Blausäure und nitrosen Gasen).

Die Frakt. 2 bestand nach den Analysen aus reinem *α -Brom- α -nitro- β -hydroxy-propionitril*.

$C_3H_3BrN_2O_3$ (195.0) Ber. C 18.48 H 1.55 N 14.38 Gef. C 18.72 H 1.37 N 14.52
IR (kapillar): OH 3500, CN 2250, NO₂ 1585 und 1315/cm.

2.4.6-Tricyan-pyridin-N-oxid (10): Zur Lösung von 2.0 g (13 mMol) nicht umkristallisiertem **9** in ca. 3 ccm Wasser wurden 10 ccm 2*n* H_2SO_4 gefügt. Nach 24 Stdn. (bei Raumtemp.) hatten sich unter Entwicklung von nitrosen Gasen 0.35 g hellbraune Kristalle vom Schmp. 215–218° abgeschieden; bei weiterem Stehenlassen kristallisierten im Laufe von ca. 8 Tagen noch 0.05 bis 0.1 g. Ausb. ca. 50% (unter Berücksichtigung dessen, daß 1 Mol **10** aus 3 Mol **9** entsteht). Nach Umfällen aus siedendem Methanol mit Wasser farblose Nadeln, Schmp. 222°.

$C_8H_2N_4O$ (170.1) Ber. C 56.48 H 1.18 N 32.95 O 9.40
Gef. C 56.53 H 1.29 N 32.82 O 9.46
Mol.-Gew. 163.5 (nach Rast in Campher)

10 löst sich in Alkali tiefrot. Die alkalische Lösung entfärbt sich beim Erhitzen und entwickelt Ammoniak.

Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6)-trimethylester (11b) aus 10: 0.5 g (2.92 mMol) **10** wurden mit 0.25 g (4.5 mMol) *Eisenpulver* in 5 ccm Eisessig und 0.5 ccm Aceton 2 Stdn. bei 95° gerührt. Man versetzte mit konz. Salzsäure, engte i. Vak. zur Trockne ein, dampfte mehrmals mit Methanol nach und erhitzte den trockenen Rückstand mit 100 ccm absol. *Methanol* unter Einleiten von trockenem *Chlorwasserstoff* 4 Stdn. unter Rückfluß. Dann engte man erneut zur Trockne ein, dampfte mehrmals mit Methanol nach, versetzte mit 20 ccm Wasser, überschichtete mit Äther/Aceton und versetzte unter kräftigem Schütteln langsam mit Kaliumcarbonatlösung, bis der pH-Wert der wäßr. Phase 8–9 betrug. Aus der getrockneten

Äther/Aceton-Phase erhielt man 0.45 g (ca. 60%) **11b**, Schmp. 153–154° (aus Methanol/Wasser), nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit einem aus Kollidin hergestellten Vergleichspräparat³²⁾ (C=O-Bande bei 1735/cm).

$C_{11}H_{11}NO_6$ (253.2) Ber. C 52.18 H 4.38 N 5.53 Gef. C 52.01 H 4.45 N 5.09

2.4.6-Tricyan-pyridin (**11a**)

a) Aus 2.4.6-Tricyan-pyridin-N-oxid (**10**): 0.50 g (2.92 mMol) **10** wurden in 50 ccm absol. Xylol unter Feuchtigkeitsausschluß 30 Stdn. rückfließend erhitzt. Man engte die filtrierte Lösung i. Vak. ein. Der Rückstand, 0.81 g eines kristallisierenden Öls von starkem Benzaldehyd-Geruch, lieferte nach Waschen mit trockenem Äther 0.33 g *Tricyan-pyridin 11a*, farblose Kristalle vom Schmp. 145–146° (aus Aceton/Benzin). Aus den äther. Extrakten wurden weitere 65 mg **11a** gewonnen.

$C_8H_2N_4$ (154.1) Ber. C 62.34 H 1.30 N 36.36

Gef. C 62.15 H 1.66 N 36.03

Mol.-Gew. 151 (nach Rast in Campher)

Mol.-Gew. 156 (osmometr. in Aceton im Mechrolab-Dampfdruck-Osmometer)

IR (in KBr): schwache CN-Bande bei 2240, scharfe C—H-Valenzschwingungsbande bei 3050; im Gegensatz zu **10** keine N—O-Bande bei 1250–1300/cm; keine Blaufärbung mit Dimethylanilin/Salzsäure²⁰⁾.

b) Aus Pyridin-tricarbonsäure-(2.4.6)-trimethylester (**11b**): Eine Lösung von 2.5 g (9.9 mMol) **11b** in 50 ccm absol. Methanol wurde bei -10° mit trockenem Ammoniak gesättigt, danach noch 30 Min. bei -5° Ammoniak eingeleitet. Man ließ 12 Stdn. bei Raumtemp. stehen, engte i. Vak. zur Trockne ein und dampfte mit 50 ccm Methanol nach. Nach Trocknen i. Vak. erhielt man 2.1 g *Pyridin-2.4.6-tricarbonsäure-triamid* (ber.: 2.06 g), ein farbloses festes Produkt, das unlöslich in Methanol, Äther, Essigester, Benzol, Aceton und Dimethylformamid, löslich in heißem Dimethylsulfoxid ist. Nach Waschen mit Wasser, Methanol und Äther und Trocknen bei 100° i. Vak. Zers.-P. $> 370^\circ$.

$C_8H_8N_4O_3$ (208.2) Ber. N 24.54 Gef. N 23.50

0.7 g (3.35 mMol) des *Triamids* wurden mit 15 g (98 mMol) *Phosphoroxchlorid* unter Feuchtigkeitsausschluß auf 130° erhitzt. In 4 Stdn. trat unter HCl-Entwicklung und Tiefviolettfärbung Auflösung ein. Man ließ über Nacht bei Raumtemp. stehen und destillierte den $POCl_3$ -Überschuß i. Vak. ab. Der Rückstand, 2.0 g eines teilweise kristallisierenden Öls, wurde mit Äther/Aceton durchgerührt, wobei ein Teil des Produktes in Lösung ging. Unter Zugabe von 50 ccm gesätt. Na_2CO_3 -Lösung in der Kälte wurde mit Äther extrahiert und die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen erhielt man 385 mg eines bald kristallisierenden hellbraunen Öls. Das aus Aceton/Benzin umgelöste Produkt ist nach Schmp., Misch-Schmp. und IR-Spektrum mit dem aus **10** erhaltenen identisch.

2.4.6-Trinitro-pyridin-N-oxid (**12**): Eine mit verd. Schwefelsäure in geringem Überschuß (ca. 2*n*) angesäuerte Lösung des *Kaliumsalzes von aci-2.2-Dinitro-äthanol-(1)*^{24,25)} scheidet nach längerem Stehenlassen bei Raumtemp. oder bei vorsichtigem Erwärmen gelbliche Kristalle von **12** ab. Zers.-P. 187° (aus Aceton/Leichtbenzin) bzw. 175° (aus Benzol/Aceton). Lit. 24): 190° (Zers.).

$C_5H_2N_4O_7$ (230.1) Ber. C 26.10 H 0.88 N 22.21 Gef. C 26.44 H 1.18 N 22.93

IR (in KBr): scharfe C—H-Bande bei 3100, NO_2 bei 1555 und 1335/cm.

Tiefrotviolette Färbung beim Erwärmen mit Dimethylanilin.

³²⁾ R. Voigt, Liebigs Ann. Chem. **228**, 33, 40 (1885); A. Eckert und S. Loria, Mh. Chem. **38**, 246 (1917).