

## Kondensation von $\alpha, \omega$ -Dinitroalkanen mit aromatischen Aldehyden

Von GERHARD REMBARZ und MARLIES SCHWILL

### Inhaltsübersicht

Die Kondensation von 1,4-Dinitrobutan und 1,6-Dinitrohexan mit aromatischen Aldehyden wird beschrieben.

Seit den Untersuchungen von B. PRIEBS<sup>1)</sup> ist bekannt, daß sich aromatische Aldehyde mit primären aliphatischen Nitroverbindungen bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren kondensieren lassen. Es entstehen dabei unter Wasseraustritt Nitroolefine vom Typ des  $\omega$ -Nitrostyrols. B. PRIEBS verwendete als Katalysator Zinkchlorid. Später stellten andere Autoren fest, daß auch alkoholische Kalilauge<sup>2)</sup> oder Natriummethylat<sup>3)</sup> als Kondensationsmittel geeignet ist. E. KNOEVENAGEL und L. WALTER<sup>4)</sup> fanden schließlich in Aminen recht wirksame Katalysatoren.

Über die Kondensation von einfachen Nitroverbindungen mit aromatischen Aldehyden liegt schon umfangreiches Untersuchungsmaterial vor; Reaktionen von Dinitroalkanen mit aromatischen Aldehyden wurden unseres Wissens erst vor wenigen Jahren bekannt. E. S. SOHNIS und W. W. PERKALIN<sup>5)</sup> konnten durch Kondensieren von 1,4-Dinitrobutan mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Äthylendiamin substituierte 1,6-bis-Phenyl-2,5-dinitrohexadiene(1,5) gewinnen. Das 1,6-bis-(p-Nitrophenyl)-2,5-dinitrohexadien(1,5) synthetisierten sie aus p-Nitrobenzaldehyd und 1,4-Dinitrobutan in Eisessig bei Gegenwart von Ammoniumacetat.

Wir versuchten, die Kondensation des 1,5-Dinitrobutans mit andersartig substituierten Benzaldehyden durchzuführen. Dabei ergab sich, daß Äthy-

<sup>1)</sup> B. PRIEBS, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2593 (1883).

<sup>2)</sup> I. THIELE, Liebigs Ann. Chem. **225**, 319 (1884); **325**, 1 (1902); Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1293 (1899).

<sup>3)</sup> L. BOUVEAULT u. A. WAHL, C. R. (Doklady) Akad. Sci. URSS **135**, 41 (1902).

<sup>4)</sup> E. KNOEVENAGEL u. L. WALTER, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4502 (1904).

<sup>5)</sup> E. S. SOHNIS u. W. W. PERKALIN, J. angew. Chem. **33**, 1427 (1960).

lendiamin nicht generell als Katalysator verwendbar ist. Es reagiert in der Mehrzahl der Fälle mit den eingesetzten Aldehyden unter Bildung von Aldazinen. Die Kondensation wurde daher unter Verwendung von Isohexylamin als Katalysator durchgeführt. Die Ausbeuten der auf diesem Weg erhaltenen Dinitrodien waren aber unbefriedigend. Sie betragen nach vier-tägiger Reaktionszeit bei Zimmertemperatur nur 10–20% der Theorie.

Wesentlich besser verliefen die in Eisessig bei Gegenwart von Ammoniumacetat durchgeführten Reaktionen. Aus der Reaktionslösung kristallisierten nach vierstündigem Erhitzen auf 120° die 1,6-bis-Phenyl-2,5-dinitrohexadiene(1,5) beim Erkalten aus. Sie wurden aus Chlorbenzol umkristallisiert und in einer Ausbeute von 65–80% der Theorie gewonnen. Es gelang auf diesem Weg p-Chlor-, p-Brom-, o-Chlor-, o-Brom-, p-Methyl- und m-Nitrobenzaldehyd sowie Furfural und Vanillin mit 1,4-Dinitrobutan zu kondensieren. Salicylaldehyd ließ sich nach keinem der erwähnten Verfahren mit 1,4-Dinitrobutan umsetzen, was wahrscheinlich auf die Ausbildung des Chelatringes zwischen Aldehyd- und Hydroxylgruppe zurückzuführen ist.

In der vorstehend beschriebenen Weise wurde nun auch die Kondensation des 1,6-Dinitrohexans mit aromatischen Aldehyden untersucht. Benzaldehyd und Anisaldehyd ließen sich in Äthanol bei Gegenwart von Äthylendiamin mit dem 1,6-Dinitrohexan kondensieren. Nach achttägigem Stehen schieden sich die entsprechenden 1,8-bis-Phenyl-2,7-dinitro-oktadiene(1,7) aus der Reaktionslösung aus. p-Dimethylamino-, p-Chlor-, o-Chlor-, p-Brom-, p-Methyl- und p-Nitrobenzaldehyd sowie Furfural konnten in Eisessig unter Zusatz von Ammoniumacetat mit dem 1,6-Dinitrohexan umgesetzt werden. Die Kondensationsprodukte fielen teilweise zunächst als zähe Schmierer an, die aber durch Behandeln mit Aceton leicht zur Kristallisation zu bringen waren. Nach dem Umkristallisieren konnten die Substanzen in Ausbeuten von 50–70% der Theorie erhalten werden.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung von 1,6-bis-Phenyl-2,5-dinitro-hexadienen(1,5)

0,01 Mol Dinitrobutan, 0,02 Mol aromatischer Aldehyd und 0,02 Mol Ammoniumacetat werden in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig gelöst und 5 Stunden unter Rückfluß auf 120° erhitzt. Die nach dem Abkühlen ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen, aus Chlorbenzol umkristallisiert und bei 100° in der Trockenpistole getrocknet. Auf diesem Weg wurden folgende Verbindungen gewonnen:

1,6-bis-(p-Chlorphenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), gelbe Nadeln, Schmp. 273°, Ausbeute 43% der Theorie.

$C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_4$  (393,2) ber.: C 54,98; H 3,59; N 7,13;  
gef.: C 54,95; H 3,81; N 7,02.

1,6-bis-(o-Chlorphenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), hellgelbe Blättchen, Schmp. 165°, Ausbeute 48% der Theorie.

$C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_4$  (393,2) ber.: C 54,98; H 3,59; N 7,13;  
gef.: C 55,17; H 3,47; N 7,07.

1,6-bis-(p-Bromphenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), hellgelbe Nadeln, Schmp. 298°, Ausbeute 79% der Theorie.

$C_{18}H_{14}Br_2N_2O_4$  (482,2) ber.: C 44,84; H 2,93; N 5,81;  
gef.: C 45,22; H 3,06; N 5,75.

1,6-bis-(o-Bromphenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), hellgelbe Nadeln, Schmp. 193°, Ausbeute 82% der Theorie.

$C_{18}H_{14}Br_2N_2O_4$  (482,2) ber.: C 44,84; H 2,93; N 5,81;  
gef.: C 44,80; H 2,93; N 5,98.

1,6-bis-(p-Methylphenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), gelbes Pulver, Schmp. 234°. Ausbeute 68% der Theorie.

$C_{20}H_{20}N_2O_4$  (352,4) ber.: C 68,17; H 5,72; N 7,95;  
gef.: C 68,42; H 5,94; N 7,84.

1,6-bis-(m-Nitrophenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), gelbes Pulver, Schmp. 213°, Ausbeute 25% der Theorie.

$C_{18}H_{14}N_4O_8$  (414,3) ber.: C 52,18; H 3,41; N 13,52;  
gef.: C 52,02; H 3,50; N 13,41.

1,6-bis-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-2,5-dinitro-hexadien(1,5), gelbe Nadeln, Schmp. 227°, Ausbeute 43% der Theorie.

$C_{20}H_{20}N_2O_8$  (416,4) ber.: C 57,72; H 4,84; N 6,73;  
gef.: C 58,24; H 4,96; N 7,05.

1,6-bis-Furyl-2,5-dinitro-hexadien(1,5), gelbe Rhomben, Schmp. 192°, Ausbeute 79% der Theorie.

$C_{14}H_{12}N_2O_6$  (304,3) ber.: C 55,26; H 3,98; N 9,21;  
gef.: C 55,41; H 3,96; N 9,27.

### Darstellung von 1,8-bis-Phenyl-2,7-dinitro-octadien(1,7)

a) 0,01 Mol 1,6-Dinitrohexan und 0,02 Mol aromatischer Aldehyd werden in 4 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst, mit 3 Tropfen Äthylendiamin versetzt und 10 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, aus Chlorbenzol umkristallisiert und bei 100° in der Trockenpistole getrocknet. Folgende Verbindungen wurden auf diesem Weg gewonnen:

1,8-bis-Phenyl-2,7-dinitro-octadien(1,7), hellgelbe Prismen, Schmp. 118°, Ausbeute 69% der Theorie.

$C_{20}H_{20}N_2O_4$  (352,4) ber.: C 68,17; H 5,72; N 7,95;  
gef.: C 68,01; H 5,98; N 7,80.

1,8-bis-(p-Methoxyphenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), gelbes Pulver, Schmp. 122°, Ausbeute 70% der Theorie.

$C_{22}H_{24}N_2O_6$  (412,5) ber.: C 64,06; H 5,87; N 6,79;  
gef.: C 64,11; H 5,66; N 6,90.

b) Eine Lösung von 0,01 Mol 1,6-Dinitrohexan, 0,02 Mol aromatischem Aldehyd und 0,02 Mol Ammoniumacetat in 5 cm<sup>3</sup> Eisessig werden 4 Stunden unter Rückfluß auf 120° erwärmt. Nach dem Erkalten gießt man die überstehende Flüssigkeit von der ausgeschiedenen zähen Masse ab und versetzt diese mit wenig Aceton. Nach 24 Stunden ist die bald einsetzende Kristallisation in der Regel beendet. Man saugt ab, wäscht mit Methanol nach und kristallisiert aus Chlorbenzol um. Folgende Vertreter wurden auf diesem Weg gewonnen:

1,8-bis-(p-Chlorphenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), hellgelbe Nadeln, Schmp. 161°, Ausbeute 48% der Theorie.

$C_{20}H_{18}Cl_2N_2O_4$  (421,3) ber.: C 57,02; H 4,31; N 6,65;  
gef.: C 57,07; H 4,22; N 6,95.

1,8-bis-(o-Chlorphenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), hellgelbes Pulver, Schmp. 135°, Ausbeute 46% der Theorie.

$C_{20}H_{18}Cl_2N_2O_4$  (421,3) ber.: C 57,02; H 4,31; N 6,65;  
gef.: C 57,31; H 4,23; N 6,72.

1,8-bis-(p-Bromphenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), hellgelbes Pulver, Schmp. 159°, Ausbeute 64% der Theorie.

$C_{20}H_{18}Br_2N_2O_4$  (510,2) ber.: C 47,08; H 3,56; N 5,49;  
gef.: C 47,09; H 3,73; N 5,34.

1,8-bis-(p-Methylphenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), hellgelbe Rhomben, Schmp. 136°, Ausbeute 67% der Theorie.

$C_{22}H_{24}N_2O_4$  (320,4) ber.: C 69,45; H 6,36; N 7,36;  
gef.: C 69,44; H 6,38; N 7,52.

1,8-bis-(p-Nitrophenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), gelbes Pulver, Schmp. 211°, Ausbeute 35% der Theorie.

$C_{20}H_{18}N_4O_8$  (442,4) ber.: C 54,29; H 4,11; N 12,67;  
gef.: C 54,26; H 4,26; N 12,84.

1,8-bis-(p-Dimethylaminophenyl)-2,7-dinitro-octadien(1,7), orangefarbenes Pulver, Schmp. 199°, Ausbeute 58% der Theorie.

$C_{24}H_{30}N_4O_4$  (438,5) ber.: C 65,73; H 6,90; N 12,78;  
gef.: C 65,77; H 6,83; N 12,71.

1,8-bis-Furyl-2,7-dinitro-octadien(1,7), gelbe Blättchen, Schmp. 120°, Ausbeute 72% der Theorie.

$C_{16}H_{16}N_2O_6$  (332,3) ber.: C 57,83; H 4,85; N 8,43;  
gef.: C 58,18; H 4,67; N 8,55.

Rostock, Institut für Organische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. November 1964.