

Versuche zur Herstellung von Di- und Trinitroepoxiden über Di- und Trinitro-alkylchlorhydrine

Von

E. Steininger¹ und J. Geiger

Aus dem Battelle-Institut e. V., Frankfurt a. Main

(Eingegangen am 17. August 1966)

Durch Addition von Nitroform bzw. 1,1-Dinitroäthan an Chlormethylvinylketon, 2-Chloracrylsäuremethylester bzw. 2-Chloracrolein wurden Di- und Trinitrochlorketone, -ester und -aldehyde erhalten, die durch Reduktion mit NaBH_4 Di- bzw. Trinitrochlorhydrine ergaben. Nur 1-Chlor-5,5-dinitro-hexanol-(2) ergab bei Behandlung mit Alkalien ein Epoxid, das 5,5-Dinitrohexen-1-oxid. Aus 1-Chlor-5,5,5-trinitropentanol-(2) entstand unter Abspaltung eines Nitritions und Cyclisierung 5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran.

Addition of trinitromethane and 1,1-dinitroethane to chloromethyl vinyl ketone, methyl 2-chloroacrylate and 2-chloroacrolein, respectively, gave di- and trinitrochloroketones and the corresponding esters and aldehydes which by reduction with NaBH_4 furnished di- and trinitrochlorohydrins. Only 1-chloro-5,5-dinitrohexanol-(2) when treated with alkalies gave an epoxide, the 5,5-dinitrohexene-1-oxide. 5-Chloromethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran was obtained from 1-chloro-5,5,5-trinitropentanol-(2) by abstraction of a nitrite ion and cyclization.

Nitrochlorhydrine

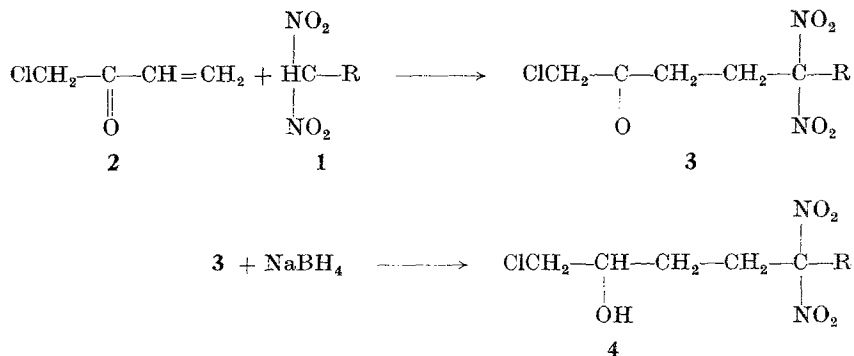
Zur Herstellung der unbekanntenen Nitrochlorhydrine bedienten wir uns der Addition acider Nitroalkane an elektronegativ substituierte ungesättigte Verbindungen (*Michael*-Reaktion)².

Nitroform (**1 a**) addiert sich ohne Katalyse in wäßrigem Methanol an Chlormethylvinylketon (**2**). Das erhaltene 1-Chlor-5,5,5-trinitropentan-

¹ E. Steininger, neue Anschrift: Linz/Donau, Boschweg 1b.

² E. D. Bergmann, D. Ginsburg und R. Pappo, Org. Reactions **10**, 179 (1959).

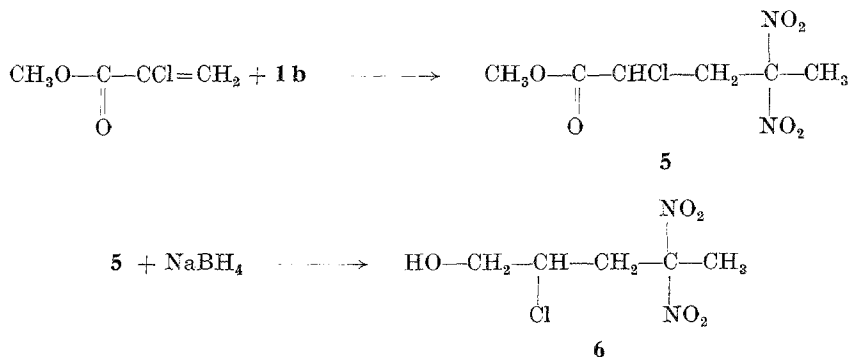
(2) (**3 a**) läßt sich in Analogie zu anderen Nitroketonen³ mit Natriumborhydrid zum gewünschten 1-Chlor-5,5,5-trinitropentanol-(2) (**4 a**) reduzieren:



a: R = NO₂
b: R = CH₃

Mit 1,1-Dinitroäthan (**1 b**) war die Addition an **2** nur in Gegenwart starker Basen, wie Benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxid, befriedigend. Die Reduktion des entstehenden 1-Chlor-5,5-dinitrohexanon-(2) (**3 b**) zum 1-Chlor-5,5-dinitrohexanol-(2) (**4 b**) verläuft analog der von **3 a**.

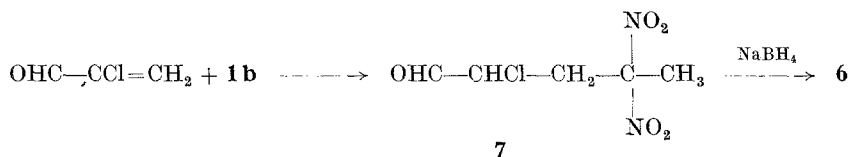
Unter den gleichen Bedingungen ergab die Addition von 1,1-Dinitroäthan (**1 b**) an 2-Chloracrylsäuremethylester den 2-Chlor-4,4-dinitrovaleriansäuremethylester **5**. Obwohl für Esterreduktionen meist Lithiumaluminiumhydrid verwendet wird, erfolgt die Reduktion von **5** zum 2-Chlor-4,4-dinitropentanol-(1) (**6**) besser mit Natriumborhydrid:



Das so dargestellte **6** war gemäß IR-Spektrum durch Carbonylverbindungen verunreinigt. In befriedigender Reinheit konnte **6** durch Addi-

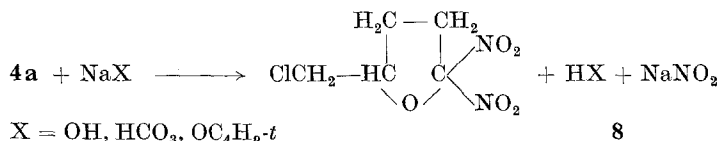
³ H. Schechter, D. E. Ley und L. Zeldin, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3664 (1952).

tion von **1 b** an 2-Chloracrolein und Reduktion des erhaltenen 2-Chlor-4,4-dinitropentanal (**7**) hergestellt werden:



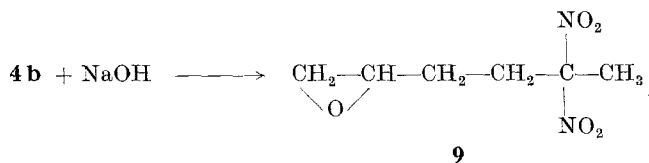
Die Trinitroverbindungen **3 a** und **4 a** sowie die Dinitroverbindung **4 b** lassen sich nicht destillieren; im Hochvakuum trat bei 120° C mitunter Verpuffung ein. Die Dinitroverbindungen **3 b**, **5**, **6** und **7** konnten unter geringer Zersetzung destilliert werden; es war aber nicht *notwendig*, sie durch Destillation zu reinigen.

Aus dem Chlorhydrin **4 a** wurde mit Alkali oder Na-*tert.* Butylat nicht das erwartete 5,5,5-Trinitropenten-1-oxid, sondern unter Abspaltung eines Nitritions 5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran (**8**) in Ausbeuten bis zu 96% erhalten⁴.



Die Konstitution von **8**, das außer mit NaOH oder *tert.* Butylat in Äther auch mit Natriumbicarbonat oder Kaliumcarbonat in Wasser und Methanol entsteht, wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum bewiesen.

Aus dem Chlorhydrin **4 b** erhält man bei analoger Behandlung mit Basen das 5,5-Dinitro-1,2-epoxyhexan (**9**) ohne Schwierigkeiten in 80% Ausbeute



Hingegen konnte aus dem Chlorhydrin **6** kein 4,4-Dinitro-1,2-epoxy-pentan erhalten werden. Die rohe Lösung enthielt nur wenig Epoxid, und bei Destillationsversuchen trat unter Bildung von nitrosen Gasen stets Zersetzung ein.

Die Arbeiten wurden im Rahmen eines Forschungsauftrages für die Nitro-Chemie GmbH., Aschau bei Kraiburg/Inn, durchgeführt. Wir danken dem Auftraggeber für die Erlaubnis zur Publikation.

⁴ E. Steininger, Angew. Chem. **77**, 427 (1965), Kurzmitteilung.

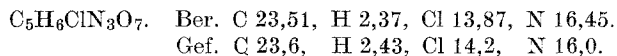
Experimenteller Teil

Bei allen Versuchen mit Polynitroverbindungen ist große Vorsicht geboten. Vor allem bei Temp. über 100° C können heftige Verpuffungen auftreten. Zu Explosionen ist es bei unseren Arbeiten nie gekommen; trotzdem empfiehlt es sich, die Versuche zunächst in kleinen Ansätzen und stets hinter einem Schutzschild vorzunehmen.

Dinitroäthan stellen wir durch oxydatives Nitrieren aus Nitroäthan⁵ her, Chlormethylvinylketon aus Chloracetylchlorid durch Addition von Äthylen und Abspaltung von Chlorwasserstoff⁶, Chloracrylsäuremethylester aus Acrylester und Chlor⁷, Chloracrolein auf analogem Wege aus Acrolein⁸.

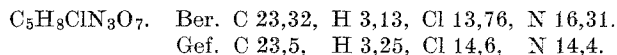
1-Chlor-5,5,5-trinitropentanon-(2) (3a)

6,3 g (60 mMol) Chlormethylvinylketon werden unter Kühlung bei ca. 20° C zu 22,7 g (60 mMol) Trinitromethan (40proz. wäBr. Lösung) in 40 ml Methanol getropft. Nach Stehen über Nacht wird Wasser zugegeben und mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und im Vak. eingengt. Bei einer kleinen Probe zeigte sich, daß Destillation im Hochvak. nicht möglich ist (Zersetzung bei 120° C). **3a** wurde im Rückstand als schwach gelbes Öl gewonnen; Ausb. 13,1 g (85,5%).



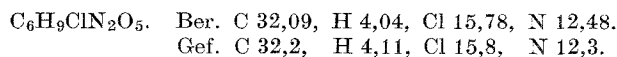
1-Chlor-5,5,5-trinitropentanol-(2) (4a)

Die Lösung von 2,1 g (55 mMol) NaBH₄ in 20 ml Wasser mit 1 Tropfen NaOH wird unter Eiskühlung zur Lösung von 25,6 g (100 mMol) **3a** in 40 ml Methanol und 10 ml Wasser getropft. Zur Entfernung nitrosor Gase werden nach 2 Stdn. 30 mMol Eisessig und 30 mMol Harnstoff zugegeben. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wird ausgeäthert, getrocknet und eingengt. **4a** wird als gelbes Öl erhalten; Ausb. 13,3 g (90,5%).



1-Chlor-5,5-dinitrohexanon-(2) (3b)

36,6 g (350 mMol) Chlormethylvinylketon werden bei 25—30° C zu einer Lösung von 42 g (350 mMol) 1,1-Dinitroäthan und 1,5 ml Benzyltrimethylammoniumhydroxid (40proz., in Methanol) in 120 ml Dioxan getropft. Nach zwei Tagen wird mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit verd. HCl und Wasser gewaschen, getrocknet, eingengt und destilliert. Ausb. 67 g (85%), Sdp._{0,01} 110—112° C, n_D^{20} 1,4890.



⁵ R. B. Kaplan und H. Schechter, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3535 (1961).

⁶ J. R. Catch, J. chem. Soc. [London] **1948**, 278.

⁷ C. S. Marvel, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3496 (1940); **61**, 3158 (1939).

⁸ H. Schulz, Angew. Chem. **62**, 116 (1950).

1-Chlor-5,5-dinitrohexanol-(2) (4b)

Aus **3b** und NaBH₄ analog der Darstellung von **4a**, Ausb. 93%; nicht destillierbar.

C₆H₁₁ClN₂O₅. Ber. C 31,81, H 4,89, Cl 15,64, N 12,37.
Gef. C 32,0, H 5,02, Cl 15,8, N 11,7.

2-Chlor-4,4-dinitrovaleriansäure-methylester (5)

Analog der Darstellung von **3b** aus 24,2 g (200 mMol) 2-Chloracrylsäure-methylester und 24 g (200 mMol) Dinitroäthan. Ausb. 43 g (89%), Sdp._{0,01} 90° C, n_D^{20} 1,4718.

C₆H₉ClN₂O₆. Ber. C 29,95, H 3,77, Cl 14,74, N 11,65.
Gef. C 30,1, H 3,82, Cl 14,8, N 11,5.

2-Chlor-4,4-dinitropentanal (7)

Analog der Darstellung von **3b** aus 2-Chloracrolein und Dinitroäthan. Ausb. 60%, Sdp._{0,04} 101—102° C, n_D^{20} 1,4842.

C₅H₇ClN₂O₅. Ber. C 28,51, H 3,35, Cl 16,83, N 13,31.
Gef. C 28,6, H 3,41, Cl 16,9, N 13,0.

2-Chlor-4,4-dinitropentanol-(1) (6)

Analog der Darstellung von **4a**, aus **7** und NaBH₄. Ausb. 74%, Sdp._{0,005} 98—100° C, n_D^{20} 1,4880.

C₅H₉ClN₂O₅. Ber. C 28,24, H 4,27, Cl 16,68, N 13,18.
Gef. C 28,4, H 4,35, Cl 16,8, N 12,8.

5-Chlormethyl-2,2-dinitrotetrahydrofuran (8)

12,9 g (50 mMol) **4a** in 50 ml Äther wird unter Eiskühlung mit 2 g (50 mMol) NaOH-Pulver in 50 ml Äther versetzt. Nach zwei Tagen wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destilliert. Ausb. 9,1 g (86%), Sdp._{0,01} 104—105° C, n_D^{20} 1,4893

C₅H₇ClN₂O₅. Ber. C 28,51, H 3,35, Cl 16,83, N 13,31.
Gef. C 28,7, H 3,53, Cl 17,1, N 13,1.

NMR: Protonenverhältnis 1 : 2 : 2 : 2 bei 5,1, 3,9, 2,4 bzw. 3,2 ppm.

5,5-Dinitro-1,2-epoxyhexan (9)

Analog der Darstellung von **8** aus **4b** und NaOH oder besser Natrium-*tert.*-butylat. Ausb. 80%, Sdp._{0,02} 92° C, n_D^{20} 1,4651.

C₆H₁₀N₂O₅. Ber. C 37,89, H 5,30, N 14,73, Epoxid-0 8,41.
Gef. C 38,0, H 4,39, N 14,4, Epoxid-0 8,25.