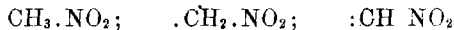


58. Erich Schmidt und Rudolf Wilkendorf: Über einige Derivate des Trimethylenglykols.

(Eingegangen am 26. November 1918.)

Im Jahre 1895 berichtete Louis Henry über eine Methode zur Darstellung von Nitro-alkoholen der Fettreihe¹⁾. Sie beruht auf der Reaktion zwischen Nitro-paraffinen und aliphatischen Aldehyden bei Gegenwart einer kleinen Menge Alkali als Katalysator. In den Nitro-paraffinen sind die Wasserstoffatome in unmittelbarer Nähe der Nitrogruppe so beweglich, daß dieselben z. B. bei der Einwirkung von Formaldehyd durch Oxymethylgruppen ersetzt werden. Es hat sich ergeben, daß die verschiedenen Arten von Nitro-kohlenwasserstoffen der Fettreihe:



sich mit so vielen Molekülen Aldehyd vereinigen können, wie sich Wasserstoffatome²⁾ an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom befinden. Demnach erhält man bei der Einwirkung von Nitro-methan auf drei Moleküle Formaldehyd eine Verbindung, die kein freies Wasserstoffatom mehr enthält und als »Nitro-isobutylglycerin«³⁾, $\text{NO}_2.\text{C}(\text{CH}_2.\text{OH})_3$, von dem Entdecker der Reaktion beschrieben worden ist. Als Zwischenprodukte⁴⁾ dieser Verbindung sind anzunehmen:

1. der nach Anlagerung eines Moleküls Formaldehyd an Nitromethan entstandene Nitro-äthylalkohol, aus dem
2. nach nochmaliger Reaktion mit Formaldehyd das Nitro-trimethylenglykol entsteht.

Diese Verbindungen durch partielle Kondensation mit Formaldehyd zu erhalten, war für L. Henry Gegenstand jahrelanger, erfolgloser Bemühungen⁵⁾. Bei dem außerordentlichen Bestreben des Nitromethans, sich mit drei Molekülen Formaldehyd zu vereinigen, liefert auch der nach dem Verfahren von Demuth und V. Meyer⁶⁾ zugängliche Nitro-äthylalkohol, mit Formaldehyd behandelt⁷⁾, nur Nitro-

¹⁾ C. r. **120**, 1265 ff. [1895]; C. **1895**, II 156; C. r. **121**, 210 ff. [1895]; C. **1895**, II 525; Bl. [3] **13**, 999 ff. [1895].

²⁾ C. r. **121**, 212 [1895]; B. **38**, 2028 [1905].

³⁾ C. r. **121**, 211 [1895]; C. **1895**, II 525.

⁴⁾ C. r. **121**, 211 [1895]; C. **1899**, I 1154.

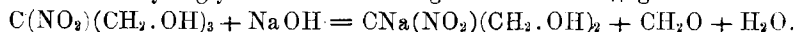
⁵⁾ C. r. **121**, 211 [1895]; C. **1895**, II 525; Bl. [3] **13**, 1002 [1895]; C. **1897**, II 1000, 1099; B. **30**, 2207 [1897].

⁶⁾ A. **256**, 28 [1889]. L. Henry, C. **1898**, I 192.

⁷⁾ L. Henry, C. **1899**, I 1154.

isobutylglycerin. Auch nach unseren Erfahrungen führt partielle Kondensation nicht zum Ziel. Wir ließen, um die Einwirkung von Formaldehyd auf Nitro-methan zu mäßigen, anstelle der wäßrigen 40-proz. Formaldehydlösung Paraformaldehyd¹⁾ auf Nitro-methan in Alkohol, Essigäther, Äther und Chloroform bei Wasserbad-Temperatur einwirken. Stets konnte nur Nitro-isobutylglycerin erhalten werden. Die Umsetzung in Essigester und namentlich die Gewinnung des Reaktionsproduktes sind so vorteilhaft, daß es angezeigt erscheint, diese neue Darstellungsweise für Nitro-isobutylglycerin zu beschreiben.

Das eine der oben erwähnten Zwischenprodukte, das Nitro-trimethylenglykol, darzustellen, ist uns durch Abbau des Nitro-isobutylglycerins gelungen. Aus ihm wird durch Natriumalkoholat sehr leicht ein Molekül Formaldehyd abgespalten und das Natriumsalz des Nitro-trimethylenglykols im Sinne folgender Gleichung gewonnen:



Für die Darstellung der Natriumverbindung ist es nicht erst nötig, Nitro-isobutylglycerin zu isolieren. Vielmehr läßt man zu der aus Paraformaldehyd und Nitro-methan in Methylalkohol erhaltenen Lösung von Nitro-isobutylglycerin Natriummethylat zulaufen und gewinnt so das mit zwei Molekülen Methylalkohol krystallisierende schwerlösliche Natriumsalz des Nitro-trimethylenglykols²⁾. Methylat ist dem Äthylat vorzuziehen, da bei Verwendung des letzteren der abgespaltene Formaldehyd sich in seiner Paraverbindung auf der ausgefallenen Natriumverbindung niederschlägt. Durch Umlösen aus Wasser wird die methylalkoholhaltige Natriumverbindung in das mit zwei Molekülen Wasser krystallisierende Natriumsalz übergeführt³⁾. Beide Natriumverbindungen zeigen die für die Salze von Nitro-paraffinen charakteristischen Farbenreaktionen von Konowalow⁴⁾ und Hantzsch⁵⁾. Sie geben, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Eisenchlorid starke Rotfärbung und, in chlorwasserstoff-haltigem Äther suspendiert, eine himmelblaue Färbung.

Im Natrium-Nitro-trimethylenglykol wird durch Brom das Metall gegen Halogen ausgetauscht und das prächtig krystallisierende Brom-

¹⁾ L. Henry, C. r. 120, 1267 [1895]; Bl. [3] 13, 1000 [1895].

²⁾ Ein ähnliches Verhalten zeigt das Natrium-Nitro-methan, das mit einem Molekül Krystallalkohol erhalten wird. V. Meyer, A. 171, 33 [1874]; I. U. Nef, A. 280, 272 [1894].

³⁾ Die Natriumverbindung des Nitro-malondialdehyds krystallisiert mit einem Molekül Wasser. H. B. Hill und C. R. Sanger, B. 15, 1909 [1882].

⁴⁾ B. 28, 1851 [1895].

⁵⁾ A. Hantzsch und O. W. Schultze, B. 29, 2252 [1896].

nitro-trimethylenglykol erhalten, das bereits von L. Henry¹⁾ und I. Maas²⁾ durch Anlagerung von zwei Molekülen Formaldehyd an Brom-nitro-methan hergestellt wurde. Von diesen Autoren wird als Schmelzpunkt des offenbar von ihnen nicht rein erhaltenen Brom-nitro-trimethylenglykols 106—107° angegeben, während die von uns gewonnene Verbindung bei 120—122° schmilzt. Diese Unstimmigkeit war die Veranlassung, durch eine Totalanalyse den Beweis für die Reinheit des nach unserem Verfahren gewonnenen Produktes zu erbringen, ferner durch Überführen des Brom-nitro-trimethylenglykols in das Dibenzoyl-Brom-nitro-trimethylenglykol die beiden Hydroxylgruppen im Molekül nachzuweisen und somit die für das Brom-nitro-trimethylenglykol angenommene Konstitution sicherzustellen. Zugleich ist hiermit auch der Strukturbeweis für das Nitro-trimethylenglykol geliefert.

Aus den Natriumverbindungen läßt sich durch wäßrige Mineralsäuren³⁾ das freie Nitro-trimethylenglykol infolge seiner großen Wasserlöslichkeit nur unbequem und in ganz geringer Menge gewinnen. Führt man aber, wie wir festgestellt haben, diese Umsetzung in Äther mit Salicylsäure aus, so erhält man in guter Ausbeute das freie Nitro-trimethylenglykol. Die Eigenschaften dieser Verbindung werden weiter unten eingehender beschrieben. Hingewiesen sei hier nur auf das eigentümliche Verhalten der Nitroverbindung gegenüber Benzoylchlorid in Chinolinlösung. Nach dieser Methode werden sowohl das Nitro-isobutylglycerin, wie auch Brom-nitro-trimethylenglykol in die entsprechenden prächtig krystallisierenden Benzoylverbindungen übergeführt. Nitro-trimethylenglykol dagegen, in gleicher Weise behandelt, zersetzt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Schäumen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, daß Nitro-trimethylenglykol ein Molekül Formaldehyd anlagert, um in Nitro-isobutylglycerin überzugehen.

Um Nitro-trimethylenglykol bequem und in sehr guter Ausbeute in Amino-trimethylenglykol überzuführen, eignet sich weitaus am besten die katalytische Reduktion mittels Wasserstoff und Palladium in oxalsaurer Lösung. Während die Reduktion des Nitro-trimethylenglykols in neutraler Lösung nur sehr langsam verläuft, in alkalischer und mineralaurer Lösung sogar unterbleibt, wird die Wasserstoff-Absorption nach Zusatz der zur Bildung von Amino-oxalat erforderlichen Menge Oxalsäure überraschend beschleunigt. Nach beendeter

¹⁾ C. 1897, II 1100.

²⁾ C. 1899, I 179; B. 30, 2207 [1897]; 33, 2031 [1905].

³⁾ A. Hantzsch und A. Veit, B. 32, 617 ff. [1899].

Reduktion wird durch Aceton aus der konzentrierten Lösung in einer Ausbeute von 93 % analysenreines Amino-trimethylenglykol-Oxalat gefällt. Dieses ist mit der von O. Piloty und O. Ruff¹⁾ irrtümlich als »Amino-glycerin-Oxalat« bezeichneten Substanz identisch, die genannte Forscher durch Reduktion des Dioxy-aceton-oxims in einer Ausbeute von nur ca. 15 % erhielten. Das bisher nicht krystallisiert erhaltene freie Amino-trimethylenglykol läßt sich nach Schotten-Baumann in das partiell nur am Stickstoff benzoyleerte Amino-trimethylenglykol überführen. Die neutrale Reaktion des Benzoylderivates gegenüber der alkalischen des Ausgangsmaterials beweist, daß der Benzoylrest am Stickstoff haftet. Diese bitter schmeckende Monobenzoylverbindung wird durch Behandeln mit Benzoylchlorid in Chinolinlösung in das nicht bittere Tribenzoyl-Amino-trimethylenglykol übergeführt.

Versuche.

Nitro-isobutylglycerin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$.

Eine Lösung von 6.1 g Nitro-methan in 50 ccm getrocknetem Essigester wird nach Zusatz von 9 g Paraformaldehyd und einigen Tropfen 33-proz. wäßriger Kalilauge auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Ist der Paraformaldehyd gelöst, so werden 35 ccm Essigester bei Wasserbad-Temperatur abdestilliert. Zum Rückstand fügt man 10 ccm Chloroform und löst nach Zusatz von etwa 100 ccm einer Mischung aus 60 Tln. getrocknetem Essigester und 40 Tln. Chloroform die ausgeschiedenen Krystalle in der Wärme. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das schön krystallisierende Nitro-isobutylglycerin ab. Nach Einengen der Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen der Verbindung. Den nach völligem Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen Rückstand befreit man durch Aufstreichen auf Ton von den öligen Beimengungen. Die Gesamtausbeute an Nitro-isobutylglycerin beträgt etwa 12 g, entsprechend 79 % der Theorie. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung, 159°, stimmt mit dem von L. Henry für das Nitro-isobutylglycerin angegebenen überein. Die zweimal umkrystallisierte Verbindung ergab folgende Analysenzahlen:

0.1738 g Sbst.: 0.2014 g CO_2 , 0.0922 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 31.77, H 6.01.

Gef. » 31.60, » 5.94.

¹⁾ B. 30, 2061 [1897].

Tribenzoyl-Nitro-isobutylglycerin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Eine Lösung von 1.51 g Nitro-isobutylglycerin (1 Mol.) in 4.4 g Chinolin (3.4 Mol.) wird unter Eiskühlung mit 4.64 g Benzoylchlorid (3.3 Mol.) versetzt und alsdann bei Wasserbad-Temperatur erhitzt. Aus der anfangs klaren Lösung beginnen sich nach etwa 1 Stde. Krystalle abzuscheiden. Nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen ist die Umsetzung beendet. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Äther behandelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Schicht mit Natriumsulfat wird der Äther abgedampft. Es hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes Öl, das sehr bald krystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird die Tribenzoylverbindung in prächtigen Nadeln vom Schmp. 111° erhalten. Die zweimal umkrystallisierte Verbindung ergab folgende Analysenzahlen:

0.1403 g Sbst.: 0.3327 g CO_2 , 0.0578 g H_2O . — 0.1610 g Sbst.: 4.05 ccm N (21°, 768 mm Hg).

$\text{C}_{35}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{N}$. Ber. C 64.77, H 4.57, N 3.03.
Gef. » 64.67, 4.61, » 2.91.

Natrium-Nitro-trimethylenglykol.

Zu einer Lösung von 6 g umkrystallisiertem Nitro-isobutylglycerin in 120 ccm getrocknetem Methylalkohol läßt man unter Turbinieren und Eiskühlung eine Auflösung von 1.14 g Natrium (1.25 Mol.) in 50 ccm Methylalkohol tropfen. Ist die Zugabe des Natriummethylats erfolgt, so beginnt nach einigen Minuten die Abscheidung des in kleinen Prismen krystallisierenden Natrium-Nitro-trimethylenglykols. Durch mehrstündiges Stehen in Eiswasser wird die Krystallisation vervollständigt. Die abgesaugte Natriumverbindung wird mit etwas eiskaltem Methylalkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 7 g. Nach 24-stündigem Trocknen ergab die Natriumverbindung folgende Analysenzahlen:

0.1791 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 766 mm Hg, 50 % KOH)¹⁾. — 0.5363 g Sbst.: 0.1863 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NNa}$. Ber. N 6.76, Na 11.11.
Gef. » 6.77, » 11.25.

Der Analysenbefund weist auf ein mit 2 Mol. Methylalkohol krystallisierendes Natrium-Nitro-trimethylenglykol hin von der Formel: $\text{CNa}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

¹⁾ Zur N-Bestimmung wurde die Natriumverbindung im Verbrennungsschiffchen mit Kaliumdichromat überschichtet.

Es gelang uns nicht, sowohl mit dieser Zusammensetzung, als auch unter einander übereinstimmende Kohlenstoff-Wasserstoff Zahlen zu erhalten, da sich wahrscheinlich ein Teil des Krystallalkohols der Verbrennung entzieht. Im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, verliert die Verbindung keinen Krystallalkohol, und da sie sich bereits bei gelindem Erhitzen (Siedepunkt des Acetons) im Vakuum unter Braunfärbung allmählich zersetzt, so ist eine direkte Bestimmung des Krystallalkoholgehaltes nicht möglich. Krystallalkohol-haltiges Natrium-Nitro-trimethylenglykol läßt sich unverändert aus warmem Methylalkohol umkrystallisieren — 1 g aus 30 ccm —; dagegen wird durch Umlösen aus wäßrigem Alkohol das

mit 2 Mol. Wasser krystallisierende Natrium-Nitro-trimethylenglykol, $\text{CNa}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2.\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

in folgender Weise erhalten.

3 g feingepulvertes, krystallalkohol-haltiges Natrium-Nitro-trimethylenglykol werden durch Eintragen in 9 ccm heißen Wassers gelöst, wobei man weiteres Erhitzen der Lösung vermeiden muß. Zur sogleich filtrierten Lösung fügt man sofort 20 ccm heißen 96-proz. Äthylalkohol¹⁾. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von schönen, zu Büscheln vereinigten Nadelchen. Ist die Lösung allmählich auf Zimmertemperatur abgekühlt, so vervollständigt man die Krystallisation durch Eiskühlung. Die abgesaugte Verbindung wird über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2.1 g, entspr. 81 % der Theorie. Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden unter Verwendung von Kaliumdichromat ausgeführt (vergl. Anm. 1).

0.1448 g Sbst.: 0.1063 g CO_2 , 0.0719 g H_2O . — 0.1365 g Sbst.: 9.35 ccm N (21°, 766 mm Hg). — 0.1824 g Sbst.: 12.4 ccm N (20°, 762 mm Hg). — 0.3569 g Sbst.: 0.1393 g Na_2SO_4 . — 0.3932 g Sbst.: 0.1536 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NNa}$. Ber. C 20.10, H 5.63, N 7.82, Na 12.84.

Gef. » 20.02, » 5.56, » 7.90, 7.83, » 12.64, 12.65.

Da die Verbindung im Vakuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser nicht abgibt und sich bereits bei gelindem Erhitzen (Siedepunkt des Acetons) im Vakuum unter Braunfärbung allmählich zersetzt, so ist eine direkte Bestimmung des Krystallwassergehaltes unmöglich²⁾.

¹⁾ Ein Überschuß von Alkohol ist zu vermeiden, da sonst die Verbindung ölig ausfällt. Versucht man, die durch zuviel Alkohol verursachte Abscheidung durch Erwärmen zu lösen, so tritt unter Braunfärbung rasche Zersetzung der Natriumverbindung ein.

²⁾ Aus denselben Gründen konnten H. B. Hill und C. R. Sanger (B. 15, 1909 [1882]) das Krystallwasser im Natrium-Nitro-malondialdehyd nicht ermitteln, das, wie bereits erwähnt, eine dem Natrium-Nitro-trimethylenglykol ähnliche Zusammensetzung $\text{CNa}(\text{NO}_2)(\text{CHO})_2 + \text{H}_2\text{O}$ besitzt.

0.5 g sowohl der alkoholhaltigen, wie der wasserhaltigen Natriumverbindung, im Horsleyschen Apparat¹⁾ erhitzt, begannen sich bei 120° zu zersetzen; bei 130—136° trat unter Bildung eines Funkens Kohleabscheidung ein. Die wäßrige Lösung der Natriumsalze reduziert ammoniakalische Silberlösung, sowie Permanganat unter Abscheidung von Braunstein und gibt mit Ferrichlorid eine Rotfärbung (Reaktion von Konowalow). Chlorwasserstoffhaltiger Äther wird auf Zusatz der festen Natriumverbindungen himmelblau gefärbt (Reaktion von Hantzsch).

Zur Darstellung eines für die meisten Umsetzungen genügend reinen methylalkoholhaltigen Natrium-Nitro-trimethylenglykols ist es nicht erforderlich, von kristallisiertem Nitro-isobutylglycerin auszugehen. Man verfährt vielmehr folgendermaßen: In einem 2 l-Rundkolben werden 83 g Paraformaldehyd (Theorie 72 g, entspr 3 Mol.)²⁾ mit einer Lösung von 48.8 g Nitro-methan (1 Mol.) in 750 ccm getrocknetem Methylalkohol übergossen. Nach Zugabe von 15 Tropfen 33-proz. wäßriger Kalilauge wird das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung und häufigem Umschütteln erhitzt. Nach erfolgter Umsetzung zum Nitro-isobutylglycerin — kenntlich am Aufsieden der Lösung und fast völligem Verschwinden des Paraformaldehyds — wird alsbald vom ungelösten Paraformaldehyd abfiltriert. Zum Filtrat läßt man unter Eiskühlung und Turbinieren eine Lösung von 23 g Natrium (Theorie 18.4 g) in 400 ccm Methylalkohol innerhalb von 20—30 Minuten tropfen. Nach Verbrauch von etwa 200 ccm Methylatlösung beginnt die feinkristallinische Abscheidung des kristallalkoholhaltigen Natrium-Nitro-trimethylenglykols. Ist die gesamte Methylatlösung zugetropft, so fährt man mit dem Turbinieren noch etwa 15 Minuten fort und vervollständigt die Krystallisation der Natriumverbindung durch mehrstündige Eiskühlung. Die abgesaugte schneeweiße Verbindung, mit wenig eiskaltem Methylalkohol gewaschen, besitzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum gewöhnlich einen ganz schwachen Geruch nach Formaldehyd. Die Ausbeute beträgt 151 g, entspr. 91 % der Theorie.

Nitro-trimethylenglykol, $\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2.\text{OH})_2$.

82.8 g gesiebtes methylalkoholhaltiges Natrium-Nitrotrimethylenglykol werden in etwa 500 ccm Äther aufgeschlämmt und portionsweise zu einer siedenden Lösung von 55.2 g Salicylsäure in

¹⁾ Vergl. Posts chemisch-technische Analyse, 3. Aufl., Bd. II, 964ff.

²⁾ Da häufig ein Teil des angewandten Paraformaldehyds nicht reagiert, wendet man zweckmäßig einen Überschuß von etwa 15 % an.

300 ccm Äther gegeben. Der als Bodensatz verbleibende Rest der Natriumverbindung wird mit 200—300 ccm Äther nachgespült. Nach beendetem Eintragen der Natriumverbindung wird das Reaktionsgemisch noch $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde unter häufigem Umschwenken gekocht. Hierauf läßt man erkalten und saugt das sich rasch absetzende salicylsaure Natrium ab, das mit Äther ausgewaschen wird. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck hinterbleibt ein schwach gefärbter Sirup, den man in einer Schale sammelt. Beim Kühlen mit Eis und Reiben mit einem Glasstab beginnt der Schaleninhalt sehr bald zu erstarren. Läßt man hierauf die Verbindung zur Entfernung der letzten Mengen von Lösungsmittel 24—48 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd stehen, so erhält man harte Krystalle von Nitro-trimethylenglykol, die man zur Entfernung noch anhaftenden Öles einige Zeit auf Ton ausbreitet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 45—48 g. Als Krystallisationsmittel für Nitro-trimethylenglykol dient ein Essigester-Chloroform-Gemisch (1 : 1.7).

Zum Umkrystallisieren des rohen Nitro-trimethylenglykols verfährt man folgendermaßen: 48 g Verbindung werden in 275 ccm Lösungsmittel (139 ccm getrocknetem Essigester und 236 ccm Chloroform) in der Wärme bis auf eine geringe Menge Öl gelöst. Nach Zusatz von Tierkohle läßt man die Lösung einige Zeit unter Rückfluß sieden. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Abkühlen etwas Nitro-trimethylenglykol als Öl aus, das beim Kühlen mit Eiswasser und Reiben mit einem Glasstab erstarrt. Nach beendeter Krystallisation wird die abgesaugte Verbindung mit etwas Chloroform gewaschen und über Phosphorpentoxyd und Ätzkali getrocknet. Die Ausbeute des so gewonnenen Nitro-trimethylenglykols beträgt 27—30 g, entsprechend 59 % der Theorie. Dasselbe ist oft noch durch etwas Salicylsäure verunreinigt, kenntlich an der Färbung durch Eisenchlorid. Die Mutterlauge hinterläßt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck noch Verbindung, die nach dem Erstarren im Exsiccator durch Aufstreichen auf Ton vom anhaftenden Sirup befreit wird. Durch Umkrystallisieren erhält man noch etwas gereinigte Verbindung. Durch nochmaliges Umkrystallisieren¹⁾ unter Zusatz von Tierkohle wird Nitro-trimethylenglykol in gefiederten Nadeln erhalten, die zu Sternchen vereinigt sind. Das nunmehr salicylsäurefreie Nitro-trimethylenglykol gibt mit Eisenchlorid

¹⁾ Die Menge des Lösungsmittels ist von dem Reinheitsgrad der Substanz abhängig. 1 g rohes Nitro-trimethylenglykol löst sich in 7.8 ccm des soeben erwähnten Gemisches, während zum Umlösen von 1 g umkrystallisierter Verbindung 9.5 ccm nötig sind.

keine Färbung und schmilzt, im Capillarrohr langsam Grad für Grad erhitzt, bei 56—58°, nachdem einige Grade zuvor Erweichen eingetreten ist. Die Verbindung ist hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser, Aceton, Alkohol und Essigester, ist in Äther schwerer, in Benzol, Chloroform, Ligroin und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich. Nitro-trimethylenglykol verhält sich gegenüber Lackmus neutral, reduziert ammoniakalische Silberlösung, wird beim Behandeln mit Chinolin und Benzoylchlorid bereits in der Kälte unter Schäumen zersetzt und durch Formaldehyd nach Zugabe von etwas Alkali in Nitro-isobutylglycerin übergeführt.

Zur Analyse wurde die Nitroverbindung dreimal umkrystallisiert und unter Zusatz von Kaliumdichromat verbrannt.

0.1374 g Sbst.: 0.1508 g CO₂, 0.0739 g H₂O. — 0.1159 g Sbst.: 11.7 ccm N (23°, 761 mm Hg).

C₃H₇O₄N. Ber. C 29.74, H 5.83, N 11.57.
Gef. » 29.93, » 6.02, » 11.46.

Brom-nitro-trimethylenglykol, CBr(NO₂)(CH₂.OH)₂.

10 g gesiebtes, methylalkohol-haltiges Natrium-Nitro-trimethylenglykol werden im Kolben mit etwa 70 ccm getrocknetem Äther übergossen. Unter Schütteln und Eiskühlung fügt man 7.7 g Brom, in 10 ccm Chloroform gelöst, portionsweise hinzu. Nach Zugabe der letzten Brommenge verschließt man den Kolben und schüttelt den Inhalt kräftig durch. Hierauf filtriert man vom Bromnatrium ab und wäscht mit Äther bis zum farblosen Ablauf desselben nach. Nach Abdunsten des meist schwach gelb gefärbten Lösungsmittels unter vermindertem Druck hinterbleibt das prächtig krystallisierende Brom-nitro-trimethylenglykol. Um diese Verbindung von den die Schleimhäute reizenden geringen Beimengungen zu befreien, wird sie einige Zeit im Exsiccator über Ätzkali aufbewahrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 9.4 g, entsprechend 97 % der Theorie. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Essigester leicht, schwerer löslich in Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Ligroin. Durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von 1 Tl. trockenem Essigester und 4 Tln. Chloroform wird Brom-nitro-trimethylenglykol in derben Prismen, die in Gruppen zusammenstehen, erhalten. Das zweimal umkrystallisierte Brom-nitro-trimethylenglykol vom Schmp. 120—122° ergab folgende Analysenzahlen:

0.1703 g Sbst.: 0.1129 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.1323 g Sbst.: 8.2 ccm N (20°, 757 mm Hg). — 0.2655 g Sbst.: 0.2504 g Ag Br.

C₃H₆O₄NBr. Ber. C 18.00, H 3.02, N 7.01, Br 39.96.
Gef. » 18.08, » 3.12, » 7.09, » 40.13.

Dibenzoyl-Brom-nitro-trimethylenglykol,
 $\text{CBr}(\text{NO}_2)(\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Eine Lösung von 2 g Brom-nitro-trimethylenglykol (1 Mol.) in 3 g Chinolin (2.3 Mol.) wird unter Kühlung mit 3.1 g Benzoylchlorid (2.2 Mol.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird nach 2 $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen auf Wasserbad-Temperatur mit Wasser und Äther behandelt. Die ätherische Schicht, mit Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers ein bald erstarrendes Öl. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die reine Verbindung, lichtbrechende Prismen, nach vorangegangenem Erweichen bei 104°.

0.1047 g Sbst.: 0.1925 g CO₂, 0.0338 g H₂O. — 0.2518 g Sbst.: 7.9 ccm N (21°, 762 mm Hg).

C₁₇H₁₄O₆NBr. Ber. C 50.00, H 3.46, N 3.43.
 Gef. » 50.14, » 3.61, » 3.60.

Amino-trimethylenglykol-Oxalat,
 $[\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2.\text{OH})_2]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

4.8 g Nitro-trimethylenglykol und 2.5 g krystallisierte Oxalsäure werden in etwa 25 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 4.8 g palladiertem Bariumsulfat (Palladiumgehalt 0.24 g) hydriert. Ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet, so wird die Lösung vom Katalysator durch Filtrieren getrennt und auf dem Wasserbade konzentriert. Fügt man zu dieser Lösung Aceton im Überschuß hinzu, so erhält man das schneeweiße reine Aminooxalat. Zur Vervollständigung der Krystallisation wird mit Eiswasser gekühlt. Die Ausbeute an Oxalat beträgt 5 g, entsprechend 93% der Theorie.

Zur Analyse wurde die Verbindung in wenig warmem Wasser gelöst und durch Zusatz von Aceton umkrystallisiert. Zersp. 202°.

0.1178 g Sbst.: 0.1528 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.2175 g Sbst.: 19.4 ccm N (17°, 755.6 mm Hg).

C₈H₂₀O₈N₂. Ber. C 35.27, H 7.41, N 10.29.
 Gef. » 35.37, » 7.28, » 10.40.

Zur Gewinnung des freien Amino-trimethylenglykols versetzt man die wäßrige Lösung des Oxalats mit der berechneten Menge Bariumhydroxydlösung. Nach Absaugen des Bariumoxalats wird die Lösung im Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein bitter schmeckender, stark alkalisch reagierender Sirup, der selbst nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht krystallisierte.

N-Monobenzoyl-Amino-trimethylenglykol,
 $\text{CH}(\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2.\text{OH})_2$.

Eine Lösung von 3.2 g krystallisiertem Bariumhydroxyd wird mit 2.7 g Amino-trimethylenglykol-Oxalat, in wenig Wasser gelöst, ver-

setzt. Man filtriert vom ausgeschiedenen Bariumoxalat ab und behandelt das Filtrat unter Verwendung von 1.9 g Natriumbicarbonat und 3.1 g Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Ist der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden, so wird die zuweilen zum Teil ausgeschiedene Benzoylverbindung abgesaugt und die wäßrige Schicht bis auf eine geringe Flüssigkeitsmenge eingedunstet und darauf unter Eiskühlung der Krystallisation überlassen. Die abgesaugte Verbindung wird über Schwefelsäure getrocknet. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in warmem Essigester, sehr schwer in Äther löslich und wird durch Umkrystallisieren aus einem Alkohol-Äther-Gemisch in zierlichen Nadelchen vom Schmp. 131° erhalten, die bei 129° sintern. Die wäßrige Lösung der Benzoylverbindung reagiert gegenüber Lakmus neutral und schmeckt bitter. Die zweimal umkrystallisierte Verbindung ergab folgende Analysenzahlen:

0.1135 g Sbst.: 0.2553 g CO_2 , 0.0680 g H_2O . — 0.1210 g Sbst.: 7.6 ccm N (20° , 760 mm Hg).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 61.50, H 6.71, N 7.18.

Gef. » 61.35, » 6.70, » 7.22.

Tribenzoyl-Amino-trimethylenglykol,
 $\text{CH}(\text{NH}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

2 g Monobenzoyl-Amino-trimethylenglykol werden in 3 g Chinolin gelöst und nach Zusatz von 3.1 g Benzoylchlorid etwa $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei Wasserbad-Temperatur erhitzt. Hierauf behandelt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und Äther. Die ätherische Schicht, mit Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach Verdampfen des Äthers die alsbald in Nadelchen krystallisierende Tribenzoylverbindung. Die Ausbeute an Rohprodukt ist nahezu quantitativ. Aus wenig warmem Essigester umkrystallisiert, schmilzt die Verbindung bei 136° , nachdem bei 134° die Substanz zu sintern beginnt. Die durch Fehlen des bitteren Geschmacks vom Monobenzoylderivat sich unterscheidende Tribenzoylverbindung lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren folgende Analysenzahlen:

0.1055 g Sbst.: 0.2758 g CO_2 , 0.0505 g H_2O . — 0.1152 g Sbst.: 3.5 ccm N (21° , 757 mm Hg).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 71.43, H 5.25, N 3.48.

Gef. » 71.30, » 5.36, » 3.46.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Berlin. Militärversuchsamt.