

von Natriumchlorid nach 3 Tagen ein. Nach Verlauf von im ganzen 5 Tagen wurde durch Abdestillieren der ätherischen, vom Niederschlag abfiltrierten Lösung aufgearbeitet.

Hierbei wurden neben 2 g Chlorid, 3.4 g krystallisierter und 3.1 g flüssiger Kohlenwasserstoff erhalten. Nach dem Abdestillieren der beiden Diphenyl-butane blieb ein sehr erheblicher, dickflüssiger Kolbenrückstand.

Versuch 3a: 9 g Chlorid von der Drehung  $[\alpha]_D^{19} = +29.6^\circ$  wurden in 100 ccm trockenem Äther mit 6 g Natriumdraht behandelt, wobei die Reaktion bereits am 2. Tage einsetzte.

Die Aufarbeitung ergab 4 g völlig inaktives Chlorid, 1.5 g flüssiges Diphenyl-butan von der Drehung  $[\alpha]_D^{19} = -4.5^\circ$  im 1-dm-Mikrorohr, was einer spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{19} = -4.6^\circ$  entspricht. Das im Vakuum sorgfältig fraktionierte flüssige Diphenyl-butan, das durch Absaugen auf der Glassinternutsche von dem krystallinischen Isomeren getrennt worden war, erwies sich bei einer Prüfung mit dem oxydierten Kupferdraht als völlig chlorfrei. Das krystallisierte *meso*-Diphenyl-butan erwies sich nach der Krystallisation aus Methanol als völlig inaktiv. Seine Menge betrug 0.5 g. Im Destillierkolben blieb wieder ein erheblicher Rückstand.

Versuch 3b: 9.8 g Chlorid von der Drehung  $[\alpha]_D^{19} = -50.27^\circ$  hatten mit 6 g Natrium in 100 ccm Äther bei  $20^\circ$  schon nach 20 Stdn. reagiert.

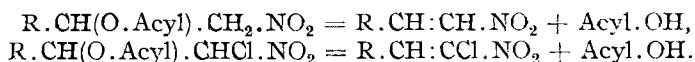
Die Aufarbeitung ergab 2 g Chlorid von der Drehung  $[\alpha]_D^{19} = -35.71^\circ$ , 2.4 g krystallisiertes, inaktives Diphenyl-butan und 1.7 g flüssiges Diphenyl-butan, das im 1-dm-Mikrorohr  $+19.8^\circ$  drehte, woraus sich die spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{19} = +20.24^\circ$  berechnet, da die Dichte  $d_4^{19} = 0.9784$  bestimmt wurde.

### 333. Erich Schmidt und Gustav Rutz: Methode zur Darstellung von Nitro- und Chlor-nitro-olefinen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 8. September 1928.)

I. Zur Darstellung von Olefinen werden in vielen Fällen als Ausgangsmaterialien Ester gewählt, da bei diesen Verbindungen die intramolekulare Säure-Abspaltung sich wesentlich leichter vollzieht, als die Wasser-Abspaltung aus den zugehörigen Alkoholen. In der gleichen Weise lassen sich aus Estern von Nitro- und Chlor-nitro-alkoholen die entsprechenden Nitro- und Chlor-nitro-olefine gewinnen. Die Gründe, die die Annahme der Doppelbindungen in 1.2-Stellung zur Nitrogruppe rechtfertigen, werden unter Abschnitt II dargelegt.

Für die Darstellung dieser Nitro- bzw. Chlor-nitro-olefine wählten wir die leicht zugänglichen Acetyl-Derivate der entsprechenden Nitro- und Chlor-nitro-alkohole. Diese Nitro-Verbindungen werden bekanntlich durch Kondensation von Nitro-methan mit Aldehyden erhalten. Die genannten Acetylcster werden bei mehrstündigem Sieden ihrer ätherischen Lösungen in Gegenwart von Kaliumbicarbonat auffallend leicht im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichungen gespalten:



Zwar werden die Ausbeuten der Nitro- und Chlor-nitro-propylene durch ihre Neigung, sich zu polymerisieren noch merklich beeinträchtigt, bei den höheren Homologen aber sind die Ausbeuten als durchaus befriedigend zu bezeichnen. Wir zweifeln nicht, daß diese Methode zur Darstellung von Nitro-olefinen sich ohne Schwierigkeiten auf andere gleichartig konstituierte Verbindungen wird übertragen lassen.

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir folgende Nitro- und Chlor-nitro-olefine mit gerader Kohlenstoffkette: 1-Nitro-propylen, 1-Chlor-1-nitro-propylen, 1-Nitro-butylen, 1-Chlor-1-nitro-butylen, 1-Nitro-amylen, 1-Nitro-octylen, 1-Chlor-1-nitro-octylen.

In diesem Zusammenhang weisen wir darauf hin, daß bereits die einfachsten Glieder beider Reihen, das Nitro-äthylen von H. Wieland und E. Sakellarios<sup>1)</sup>, das 1-Chlor-1-nitro-äthylen von R. Wilkendorff und M. Trénel<sup>2)</sup> dargestellt wurden, ferner von L. Bouveault und A. Wahl<sup>3)</sup> das Nitro-octylen. Charakteristisch für die Anfangsglieder beider Reihen sind der stechende Geruch und die ganz besonders heftige Reizwirkung auf die Augen<sup>4)</sup>, Eigenschaften, die z. B. bei dem Nitro-amylen noch ausgeprägt, bei den Octylen-Derivaten aber fast verschwunden sind. Dagegen zeigen sämtliche Homologe des Nitro- und des Chlor-nitro-äthylens gelbe Farbe, die schon beim Nitro-äthylen von H. Wieland und E. Sakellarios<sup>5)</sup> beobachtet wurde.

Wie ein Vergleich von Nitro-äthylen mit Nitro-propylen lehrt, nimmt mit zunehmender Kohlenstoffkette der Nitro-olefine ihre Neigung, sich zu polymerisieren sehr schnell ab. Diese Eigenschaft erscheint bei den Chlor-nitro-olefinen merklich vermindert gegenüber den Nitro-olefinen, wie bei dem Vergleich der niedrigsten Glieder, Chlor-nitro-äthylen und Nitro-äthylen, deutlich zum Ausdruck kommt. So polymerisiert sich das Nitro-äthylen in Gegenwart von Wasser augenblicklich<sup>5)</sup>, das Chlor-nitro-äthylen erst bei Anwesenheit von Bicarbonat<sup>6)</sup>, und beim Nitro-propylen ist schon eine längere Einwirkungsdauer von Bicarbonat erforderlich.

II. Vergleicht man das von uns dargestellte Nitro-propylen mit dem von P. Askenasy und V. Meyer<sup>7)</sup>, sowie von L. Henry<sup>8)</sup> untersuchten isomeren Nitro-allyl, so wird diese Verbindung von dem letztgenannten Forscher als farblose<sup>8)</sup> Flüssigkeit beschrieben, ohne daß jene am Nitro-propylen beobachteten, charakteristischen Eigenschaften erwähnt werden.

Schon hieraus ergibt sich, daß dem von uns dargestellten Nitro-propylen jene eingangs erteilte, dem Nitro-allyl isomere Strukturformel zukommen muß, nach der sich die Doppelbindung in 1.2-Stellung zur Nitrogruppe befindet.

Für die Konstitution der übrigen, von uns dargestellten Verbindungen würde hinsichtlich der Lage der Doppelbindung die nämliche 1.2-Stellung gelten. Diese Annahme stützt sich aber nicht nur auf die gleichartige Darstellungsweise sämtlicher Verbindungen, sondern findet auch einen befriedigenden Ausdruck in dem deutlichen Zusammenhang von Eigenschaft und Konstitution.

<sup>1)</sup> B. 52, 898 [1919].

<sup>2)</sup> B. 57, 308 [1924].

<sup>3)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 134, 1228 [1902]; Bull. Soc. chim. France [3] 29, 647 [1903].

<sup>4)</sup> B. 52, 899 [1919], 57, 308 [1924].

<sup>5)</sup> B. 52, 902 [1919].

<sup>6)</sup> B. 57, 308 [1924].

<sup>7)</sup> B. 25, 1701 [1892].

<sup>8)</sup> Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34, 555 [1897].

Denn Farbe, Reizwirkung und Fähigkeit, sich zu polymerisieren, sind zweifellos auf das allen diesen Verbindungen gemeinsame konjugierte System, die  $C:C.N \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$ -Gruppierung, zurückzuführen. Wenn schon die dargelegten Gründe, die Annahme der  $C:C$ -Bindung in 1.2-Stellung genügend rechtfertigen, so können die Ergebnisse der Molekularrefraktion als vollständiger Beweis für die angenommene Lage der  $C:C$ -Bindung in den Olefinen gelten. Denn sämtliche Verbindungen zeigen bei der Bestimmung der Molekularrefraktion ausgeprägte Exaltationen, die als Beweis für konjugierte Systeme gelten dürfen, umso mehr als nach Aufheben des konjugierten Systems durch Addition von Brom an die  $C:C$ -Bindung die gefundenen Refraktionswerte der neu entstandenen Verbindungen mit der Theorie<sup>8a)</sup> gut übereinstimmen.

III. Wertet man die refraktometrischen Befunde der untersuchten Verbindungen aus, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß die Substitution des H in  $C:CH.NO_2$  durch Cl zu  $C:CCl.NO_2$  offenbar eine Depression der Exaltation zur Folge hat. Dies Ergebnis ist ein weiterer Beitrag zu der bisher nicht geklärten Frage „ob einzelne schwere Atome, wie Chlor und Brom, bei Eintritt in die Konjugation eine ähnliche Rolle wie Seitenketten zu spielen vermögen<sup>9)</sup>.“ In der Gegenüberstellung der spezifischen Exaltationen der einzelnen Glieder beider Reihen kommt der Einfluß des Halogens auf die Exaltation deutlich zum Ausdruck.

$E\Sigma_D$  der Nitro-olefine und Chlor-nitro-olefine.

Nitro-äthylen = 1.07; Chlor-nitro-äthylen = 0.57.

Nitro-butylen = 0.90; Chlor-nitro-butylen = 0.52.

Nitro-amylen = 0.90.

Nitro-octylen = 0.75; Chlor-nitro-octylen = 0.50.

Die angeführten Werte bestätigen somit die im refraktometrischen Hilfsbuch von W. A. Roth und F. Eisenlohr ausgesprochene Vermutung.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Nitro-alkohole erfolgte nach dem jeweils angegebenen Verfahren.

Die Natriumverbindungen der Nitro-alkohole werden in der gleichen Weise wie das 1-Natrium-1-nitro-propanol-2<sup>10)</sup> gewonnen; sie scheiden sich stets in sehr guten Ausbeuten ab und sind sorgfältig mit eiskaltem Alkohol auszuwaschen<sup>11)</sup>; anderenfalls verfärben sie sich beim Trocknen und zeigen hygroskopische Eigenschaften. Die reinen Natriumverbindungen sind weiße, lockere Pulver, die für die Umsetzungen mit Chlor gut getrocknet und fein gesiebt werden müssen.

<sup>8a)</sup> vergl. die Refraktionswerte von 1.2-Dibrom-1-nitro-propan S. 2147 und 1.2-Dibrom-1-nitro-butan S. 2148.

<sup>9)</sup> Refraktometr. Hilfsbuch von W. A. Roth und F. Eisenlohr (Verlag von Veit & Co., Leipzig 1911), S. 83, V.; K. Auwers, B. 44, 3683—3686 (1911); vergl. F. Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen (Verlag von F. Enke, Stuttgart 1912), S. 156ff.

<sup>10)</sup> E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 55, 319 [1922].

<sup>11)</sup> Beim Waschen größerer Mengen der Natriumverbindungen empfiehlt es sich, diese zu einem dünnen Brei anzurühren.

Die Chlor-nitro-alkohole werden aus den entsprechenden Natriumverbindungen durch Behandlung mit Chlor in der gleichen Weise wie das Chlor-nitro-trimethylenglykol<sup>12)</sup> dargestellt.

Die nachstehend beschriebenen Acetyl-ester werden ebenso wie das Acetyl-chlor-nitro-äthanol<sup>13)</sup> gewonnen. Die bei der Acetylierung auftretende Grün- bis Braunfärbung des Reaktionsgemisches ist bedeutungslos.

Acetyl-1-nitro-propanol-2,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ ,  
erhält man aus 24 g Nitro-propanol<sup>14)</sup> in 50 ccm Chloroform und 20 g Acetylchlorid in einer Ausbeute von 28.2 g = 84% d. Th. Sdp.<sub>9</sub> 94–95° (F. i. D., Ölbad-Temp. 125°);  $n_D^{20} = 1.4242$ ;  $d_4^{20} = 1.1568$ ;  $M_D$  ber. 32.48<sup>15)</sup>, gef. 32.53.

Acetyl-1-chlor-1-nitro-propanol-2,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NO}_2$ ,  
erhält man aus 20.9 g Chlor-nitro-propanol<sup>10)</sup> in 50 ccm Chloroform und 13 g Acetylchlorid in einer Ausbeute von 25 g = 92% d. Th. Sdp.<sub>9</sub> 90–91° (F. i. D., Ölbad-Temp. 125°);  $n_D^{20} = 1.4391$ ;  $d_4^{20} = 1.2773$ ;  $M_D$  ber. 37.35, gef. 37.39.

Acetyl-1-nitro-butanol-2,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ ,  
erhält man aus 30 g 1-Nitro-butanol-2<sup>16)</sup> in 50 ccm Chloroform und 22 g Acetylchlorid in einer Ausbeute von 39 g = 95% d. Th. Sdp.<sub>11</sub> 105–106° (F. i. D., Ölbad-Temp. 135°);  $n_D^{20} = 1.4285$ ;  $d_4^{20} = 1.1224$ ;  $M_D$  ber. 37.10, gef. 36.97.

1-Chlor-1-nitro-butanol-2,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NO}_2$ .

Aus 74 g Natrium-1-nitro-butanol-2, in 600 ccm trockenem Äther suspendiert, erhält man nach der Umsetzung mit Chlor 66 g = 82% d. Th. farblose Chlor-nitro-Verbindung. Sdp.<sub>9</sub> 97–98° (F. i. D., Ölbad-Temp. 118°);  $n_D^{20} = 1.4548$ ;  $d_4^{20} = 1.2827$ ;  $M_D$  ber. 32.60, gef. 32.54.

Acetyl-1-chlor-1-nitro-butanol-2,

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CHCl} \cdot \text{NO}_2$ ,

erhält man aus 11.3 g 1-Chlor-1-nitro-butanol-2 in 30 ccm Chloroform und 6.5 g Acetylchlorid in einer Ausbeute von 12.2 g = 85% d. Th. Sdp.<sub>12</sub> 98–99° (F. i. D., Ölbad-Temp. 130°);  $n_D^{20} = 1.4429$ ;  $d_4^{20} = 1.2376$ ;  $M_D$  ber. 41.97, gef. 41.87.

Acetyl-1-nitro-pentanol-2,  $\text{CH}_3 \cdot [\text{CH}_2]_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ ,  
erhält man aus 8 g 1-Nitro-pentanol-2<sup>17)</sup> in 15 ccm Chloroform und 4 g Acetylchlorid in einer Ausbeute von 8.4 g = 80% d. Th. Sdp.<sub>10</sub>

<sup>12)</sup> B. 55, 317 [1922].

<sup>13)</sup> E. Schmidt, G. Rutz und M. Trénel, B. 61, 474 [1928].

<sup>14)</sup> L. Henry, Bull. Soc. chim. France [3] 13, 999 [1895].

<sup>15)</sup> Zur Berechnung von  $M_D$  wurde für die  $\text{NO}_2$ -Gruppe der Wert 6.638 eingesetzt. (F. Eisenlohr, Ztschr. physikal. Chem. 79, 144 [1912]; K. v. Auwers und B. Ottens, B. 57, 457 [1924]).

<sup>16)</sup> L. Henry, Bull. Soc. chim. France [3] 15, 12 23 [1896].

<sup>17)</sup> E. Schmidt, A. Ascherl und L. Mayer, B. 58, 2431 [1925].

111--113° (F. i. D., Ölbad-Temp. 130--135°);  $n_D^{20} = 1.4339$ ;  $d_4^{20} = 1.0898$ ;  $M_D$  ber. 41.72, gef. 41.84.

Acetyl-1-nitro-octanol-2,  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot NO_2$ .

Aus 8.8 g 1-Nitro-octanol-2<sup>18)</sup> in 15 ccm Chloroform und 4.3 g Acetylchlorid erhält man nach etwa 6-stdg. Behandlung 10.5 g = 94% d. Th. Rohprodukt, das sofort auf Nitro-octylen weiter verarbeitet wurde.

1-Chlor-1-nitro-octanol-2,  $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot NO_2$ .

Durch Chlorierung von 10.5 g Natrium-1-nitro-octanol-2, in 50 ccm getrocknetem Äther suspendiert, erhält man 8.5 g = 70% d. Th. Chlor-nitro-Verbindung. Sdp.<sub>9</sub> 140° (F. i. D., Ölbad-Temp. 165°);  $n_D^{20} = 1.4570$ ;  $d_4^{20} = 1.1174$ ;  $M_D$  ber. 51.07, gef. 51.09.

Acetyl-1-chlor-1-nitro-octanol-2,  
 $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CHCl \cdot NO_2$ .

Aus 6.7 g 1-Chlor-1-nitro-octanol-2 in 20 ccm Chloroform und 2.7 g Acetylchlorid erhält man nach 6--8-stdg. Behandlung 6.7 g = 87% d. Th. Rohprodukt, das sofort auf Chlor-nitro-octylen weiter verarbeitet wurde.

1-Nitro- und 1-Chlor-1-nitro-olefine,  
 R.CH:CH.NO<sub>2</sub> und R.CH:CCl.NO<sub>2</sub>,

werden folgendermaßen dargestellt. Die Acetyl-Ester, in über Chlorcalcium getrocknetem Äther gelöst, werden nach Zusatz von etwa 1.5 Mol. gepulvertem Kaliumbicarbonat mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten. Nach beendeter Umsetzung und Erkalten des Reaktionsgemisches wird die ätherische Lösung vom Salz dekantiert. Dieses wird mit etwas Äther ausgezogen, alsdann in Wasser aufgenommen, wobei es sich unter Aufbrausen löst. Hierauf wird die wäßrige Salz-Lösung ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden zur Entfernung der Essigsäure 3-mal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers bei gewöhnl. Druck wird der verbleibende Rückstand im Vakuum destilliert. Sämtliche Verbindungen sind gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeiten. Die niedrigen Glieder bis zu den Amylenen besitzen stechenden Geruch und reizen heftig zu Tränen, Eigenschaften, die die Octylene fast gar nicht mehr zeigen. Ferner besitzen die niedrigen Glieder, namentlich in Gegenwart von Alkali, noch große Neigung zur Polymerisation.

1-Nitro-propylen-1,  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot NO_2$ .

Aus 10 g Acetyl-nitro-propanol in 50 ccm Äther und 10 g Kaliumbicarbonat erhält man nach 6--8-stdg. Sieden 2.6 g = 44% Nitro-propylen<sup>19)</sup>. Dieses, in reinem Zustand haltbar, zeigt besonders bei Gegenwart von Alkali große Neigung zur Polymerisation. Daher scheiden sich zuweilen während der Darstellung vor Ablauf der vorgeschriebenen Zeit über dem

<sup>18)</sup> vergl. B. 58, 2434, Anm. 9 [1925].

<sup>19)</sup> Bei der Darstellung des Nitro-propylens ist es zweckmäßig, das freie Ende des Kühlers mit einem Chlorcalcium-Rohr zu verschließen.

Flüssigkeitsspiegel an der Gefäßwand hellbraune Klümpchen des Polymerisationsproduktes ab. In diesem Fall ist die Reaktion vorzeitig zu unterbrechen.

Sicherer gestaltet sich für die Darstellung des Nitro-propylens folgendes Verfahren<sup>20)</sup>, das allerdings eine nur etwa 40-proz. Ausbeute ergibt: 10 g Acetyl-nitro-propanol in 60 ccm Äther werden mit einer Lösung von 100 g kryst. Natriumacetat in 100 ccm Wasser 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt und wie zuvor angegeben aufgearbeitet. Sdp.<sub>10</sub> 37° (F. i. D., Ölbad-Temp. 60–65°);  $n_D^{20} = 1.4527$ ;  $d_4^{20} = 1.0661$ ;  $M_D$  ber. 21.13, gef. 22.06.  $EM_D$  ber. +0.78, gef. +0.93.

#### Polymeres 1-Nitro-propylen-1.

Nitro-propylen wird durch längeres Schütteln oder durch Stehenlassen über Nacht mit Kaliumbicarbonat-Lösung völlig zu einer gelbbraunen, festen, geruchlosen Substanz polymerisiert. Diese ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln fast unlöslich, löslich jedoch in Natronlauge und heißem Eisessig. Aus Natronlauge wird das polymere Nitro-propylen durch Zusatz von Säure, aus Eisessig durch Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt. Auch nach 2-maligem Umfällen aus Eisessig wird die zunächst in lockeren, weißen Flocken sich ausscheidende Verbindung nach dem Trocknen als gelbbraunes Pulver erhalten.

19.96 mg Stbst.: 30.165 mg CO<sub>2</sub>, 10.60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 41.36, H 5.79. Gef. C 41.25, H 5.94.

#### 1,2-Dibrom-1-nitro-propan, CH<sub>3</sub>.CHBr.CHBr.NO<sub>2</sub>.

In 2.7 g 1-Nitro-propylen-1 wird langsam unter Kühlung Brom bis zur bleibenden Rotfärbung eingetropft. Es werden etwa 4.5 g Brom (Theorie = 5.0 g) addiert. Das Reaktionsprodukt wird in Äther aufgenommen, mit Wasser, alsdann mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung und abermals mit Wasser geschüttelt. Die ätherische Lösung, über Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers das Dibrom-nitro-propan, das unter vermindertem Druck fast ohne Vor- und Nachlauf als farblose Flüssigkeit übergeht. Sdp.<sub>15</sub> 97–99° (F. i. D., Ölbad-Temp. 125°). Ausbeute 5.4 g = 70% d. Th.  $n_D^{20} = 1.5228$ ;  $d_4^{20} = 2.0303$ ;  $M_D$  ber. 37.12, gef. 37.14.

#### 1-Chlor-1-nitro-propylen, CH<sub>3</sub>.CH:CCl.NO<sub>2</sub>,

kann nach beiden, beim Nitro-propylen geschilderten Methoden in gleicher Weise erhalten werden. Wegen der geringeren Polymerisations-Neigung dieser Verbindung bietet hier auch die erste Methode mehr Sicherheit für gute Ausbeute, und es genügt schon 1-stdg. Sieden der ätherischen Lösung. So erhält man aus 40 g Acetyl-chlor-nitro-propanol und 33 g Kaliumbicarbonat 14.5 g = 57% d. Th. Chlor-nitro-propylen. Sdp.<sub>13</sub> 51–52° (F. i. D., Ölbad-Temp. 80°);  $n_D^{20} = 1.4759$ ;  $d_4^{20} = 1.2840$ ;  $M_D$  ber. 25.99, gef. 26.68.  $EM_D$  ber. +0.62, gef. +0.69.

Die Verbindung, dem Nitro-propylen sonst sehr ähnlich, zeigt indes geringere Neigung zur Polymerisation.

#### 1-Nitro-butylen-1, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CH.NO<sub>2</sub>,

erhält man aus 10 g Acetyl-1-nitro-butanol-2 in 50 ccm Äther und 10 g Kaliumbicarbonat nach 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stdg. Sieden in einer Ausbeute von 4.4 g

<sup>20)</sup> vergl. E. Schmidt, G. Rutz und M. Trénel, B. **61**, 472, Zeile 20 v. u. [1928].

= 70% d. Th. Sdp.<sub>12</sub> 55° (F. i. D., Ölbad-Temp. 75°);  $n_D^{20} = 1.4532$ ;  $d_4^{20} = 1.0251$ ;  $M_D$  ber. 25.74, gef. 26.67.  $EM_D$  ber. + 0.91<sup>21)</sup>, gef. + 0.93.

22.22 mg Sbst.: 38.62 mg CO<sub>2</sub>, 14.22 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 47.51, H 6.98. Gef. C 47.42, H 7.00.

#### 1.2-Dibrom-1-nitro-butan, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CHBr.NO<sub>2</sub>.

4.4 g 1-Nitro-butylen-1 werden in 100 ccm Chloroform gelöst und mit 7 g Brom in 15 ccm Chloroform versetzt. Die Reaktion verläuft langsam unter mäßiger Erwärmung. Nach 3-stdg. Aufbewahren wird das Reaktionsgemisch in der für das 1.2-Dibrom-1-nitro-propan beschriebenen Weise aufgearbeitet. Die Waschwässer werden ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Die chloroform-ätherische Lösung, über Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Abdampfen der Lösungsmittel das Dibrom-nitro-butan. Sdp.<sub>12</sub> 99—100° (F. i. D., Ölbad-Temp. 130°). Ausbeute 8.6 g = 75% d. Th..  $n_D^{20} = 1.5181$ ;  $d_4^{20} = 1.8857$ ;  $M_D$  ber. 41.74, gef. 41.94.

#### 1-Chlor-1-nitro-butylen, CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH:CCl.NO<sub>2</sub>,

erhält man aus 11.5 g Acetyl-chlor-nitro-butanol in 50 ccm Äther und 10 g Kaliumbicarbonat nach 1½-stdg. Sieden in einer Ausbeute von 4.8 g = 73% d. Th. Sdp.<sub>10</sub> 57—58° (F. i. D., Ölbad-Temp. 85°);  $n_D^{20} = 1.4728$ ;  $d_4^{20} = 1.2143$ ;  $M_D$  ber. 30.61, gef. 31.31.  $EM_D$  ber. + 0.70<sup>22)</sup>, gef. + 0.70.

18.13 mg Sbst.: 23.58 mg CO<sub>2</sub>, 7.45 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 45.43, H 4.46. Gef. C 45.48, H 4.60.

#### 1-Nitro-amylen-1, CH<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.CH:CH.NO<sub>2</sub>,

erhält man aus 7 g Acetyl-1-nitro-pentanol-2 in 35 ccm Äther und 6 g Kaliumbicarbonat nach 7-stdg. Sieden in einer Ausbeute von 3.5 g = 76% d. Th. Sdp.<sub>12</sub> 69—70° (F. i. D., Ölbad-Temp. 100°);  $n_D^{20} = 1.4550$ ;  $d_4^{20} = 0.9952$ ;  $M_D$  ber. 30.36, gef. 31.37.  $EM_D$  ber. + 1.03, gef. + 1.01.

#### 1-Nitro-octylen-1, CH<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>.CH:CH.NO<sub>2</sub>,

erhält man aus 10.5 g Acetyl-1-nitro-octanol-2 (Rohprodukt) in 40 ccm Äther und 7 g Kaliumbicarbonat nach 15-stdg. Sieden in einer Ausbeute von 6.5 g = 83% d. Th. Sdp.<sub>9</sub> 112° (F. i. D., Ölbad-Temp. 135°);  $n_D^{20} = 1.4596$ ;  $d_4^{20} = 0.9476$ ;  $M_D$  ber. 44.21, gef. 45.38.  $EM_D$  ber. + 1.42, gef. + 1.17.

#### 1-Chlor-1-nitro-octylen-1, CH<sub>3</sub>.[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>.CH:CCl.NO<sub>2</sub>,

erhält man aus 6.7 g Acetyl-1-chlor-1-nitro-octanol-2 (Rohprodukt) in 30 ccm Äther und 4 g Kaliumbicarbonat nach 6-stdg. Sieden in guter Ausbeute. Sdp.<sub>9</sub> 110—111° (F. i. D., Ölbad-Temp. 130—140°);  $n_D^{20} = 1.4700$ ;  $d_4^{20} = 1.0685$ ;  $M_D$  ber. 49.08, gef. 50.03.  $EM_D$  ber. + 0.99, gef. + 0.95.

<sup>21)</sup> Aus dieser durch Elementaranalyse auf Reinheit geprüften Verbindung wurde für die Reihe der Nitro-olefine die  $E\Sigma_1 = +0.90$  berechnet. Durch Einsetzen dieses Wertes ergeben sich für jedes Glied der Reihe die berechneten Exaltationen.

<sup>22)</sup> vergl. Anm. 21. Aus dieser Verbindung wurde für die Reihe der 1-Chlor-1-nitro-olefine die  $E\Sigma_1 = +0.52$  berechnet. Durch Einsetzen dieses Wertes ergeben sich für jedes Glied der Reihe die berechneten Exaltationen.