

hellbraune Küpe. Beim Schütteln mit Luft fällt daraus ein brauner Niederschlag. Das Phenazin sublimiert bei ca. 300° im Vakuum in schönen, goldgelben Nadeln.

4.874 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{26}H_{14}O_2N_2$ (410.13). Ber. N 6.83. Gef. N 6.95.

Wird die Mutterlauge, die nach dem Absaugen der rohen Chinone, die, wie beim 1.2-Phthalyl-phenanthren (V) angegeben, aus der Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Schmp. 275–280° durch Oxydation erhalten wurden, mit Wasser versetzt und das ausgefallene Chinon-Gemisch in siedendem Eisessig mit *o*-Phenylendiamin versetzt, so erhält man kleine, schwach gelbe Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol bei 373° schmelzen und mit dem eben beschriebenen Phenazin-Derivat XIII identisch sind.

Dadurch ist das Vorhandensein des [Naphtho-2'.3' : 2.3-phenanthrens] (X) in der Kohlenwasserstoff-Fraktion vom Schmp. 275–280° in einwandfreier Weise erwiesen.

Hrn. Dr. M. Boëtius verdanke ich die freundliche Ausführung der in dieser Arbeit angegebenen Mikro-elementaranalysen.

245. Hans Kleinfeller: Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen, I.: Über Derivate des „Nitro-isobutylglycerins“¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 27. April 1929.)

E. Schmidt und R. Wilkendorff haben gezeigt²⁾, daß das von Henry³⁾ dargestellte, aus 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. Nitro-methan entstehende „Nitro-isobutylglycerin“ (I) beim Behandeln mit Natrium-äthylat 1 Mol. Formaldehyd verliert und übergeht in einen 2-wertigen Nitro-alkohol, aus dem über halogenierte Zwischenstufen hinweg mit Natrium-äthylat nochmals 1 Mol. Formaldehyd herausgespalten werden kann⁴⁾, so daß ein Abbau bis zum Nitro-äthanol durchgeführt wird. Niemals ist bei diesen Versuchen eine Eliminierung der Nitrogruppe durch das Natrium-äthylat beobachtet worden. Im folgenden wird an Estern des Nitro-isobutylglycerins mit Halogenwasserstoffsäuren und Benzoesäure gezeigt, daß die Nitrogruppe durch alkoholische Kalilauge mit überraschender Leichtigkeit entfernt werden kann und die verbleibenden Reste sich zu bimolekularen Gebilden vereinigen. Die von J. Meisenheimer⁵⁾ insbesondere bei aromatischen Polynitroverbindungen beobachteten Abspaltungen von Nitrogruppen durch alkoholische Kalilauge verlaufen insofern anders, als hierbei die Nitrogruppe durch Oxalkyl ersetzt wird. Ähnlich verhält sich in der aliphatischen Reihe das Trinitro-äthan gegenüber Kaliummethylat und -äthylat, indem eine Nitrogruppe abgespalten und 1 Mol. Alkoholat angelagert wird⁶⁾.

¹⁾ vergl. die Inaug.-Dissertat. von Ingeborg Möller, Kiel 1927.

²⁾ B. **52**, 389 [1919].

³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 1001 [1895]; Compt. rend. Acad. Sciences **121**, 210 [1899].

⁴⁾ R. Wilkendorff und M. Trénel, B. **56**, 611 [1923].

⁵⁾ A. **323**, 219 [1902].

⁶⁾ B. **36**, 434 [1903], **39**, 2543 [1906].

Gelegentlich der Darstellung und Untersuchung des Trichlor-nitro-isobutans (II) sollte eine Rückverwandlung des Chlorids in das Nitroisobutylglycerin (I) vorgenommen werden. Das Halogen ist außerordentlich fest gebunden, so daß mit Silberoxyd keine Umsetzung erfolgt. Nur alkoholische Kalilauge vermag schon beim schwachen Erwärmen einzuwirken. Stellt man den Verbrauch der Kalilauge titrimetrisch fest, so ergibt sich, daß $3\frac{1}{2}$ Mol. KOH verbraucht werden; doch wird nicht die gesamte Chlor herausgenommen, sondern ein Teil des Alkali dient zur Abspaltung der Nitrogruppe, die in Form von Kaliumnitrit erfolgt. Als sekundäre Reaktion findet die Abspaltung zweier Moleküle Wasser statt. Das flüssige Reaktionsprodukt hat die Zusammensetzung $C_8H_{13}O_3Cl$; dieser Summenformel entspricht das Strukturbild V. Daß im Trichlor-nitro-isobutan die Nitrogruppe wirklich als solche vorliegt, zeigt die Reduktion zur Hydroxylamino- und zur Aminogruppe.

Die Abspaltung einer an einem tertiären Kohlenstoffatom haftenden Atomgruppe ist zwar an sich nicht verwunderlich, doch war die schon hervorgehobene Leichtigkeit, mit der die Nitrogruppe eliminiert wird, und der quantitative Verlauf der Reaktion die Veranlassung, die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auch auf das Nitro-isobutylglycerin (I) selbst, seine Tribenzoylverbindung (III) und seine Dibenzoylverbindung (IV)⁷⁾ zu verfolgen. Der Verbrauch des Kaliumhydroxyds wurde jeweils übereinstimmend mit den Erwartungen gefunden: beim Tribenzoylnitro-isobutylglycerin werden 4 Mol. KOH, bei der Dibenzoylverbindung 3 Mol. KOH, beim Nitro-isobutylglycerin selbst wird 1 Mol. KOH verbraucht, so daß immer ein Mol. KOH zur Ablösung der Nitrogruppe dient; jedesmal entsteht dabei Kaliumnitrit. Die einwandfreie Isolierung des organischen Reaktionsproduktes gelang nur im Falle der Dibenzoylverbindung: hier entsteht eine Flüssigkeit $C_8H_{14}O_4$, deren Struktur analog V nach dem Formelbild VI zu deuten ist.

Schon bei der Chlorierung des Nitro-isobutylglycerins (I) mit Phosphorpentachlorid findet bei einem Teil der Substanz Abspaltung der Nitrogruppe statt. Neben dem vollständig chlorierten Produkt II und der teilweise chlorierten Substanz VII, sowie deren Phosphorsäure-ester IX und einer Substanz VIII, die sich von VII durch Verlust eines Mol. Salzsäure ableitet, entsteht nämlich die stickstoff-freie ungesättigte Verbindung X⁸⁾ und deren Chlorwasserstoff-Anlagerungsverbindung, der nach den Regeln für Halogenwasserstoff-Anlagerung die Struktur XI zukommt.

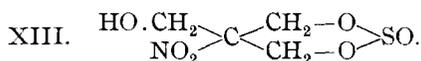
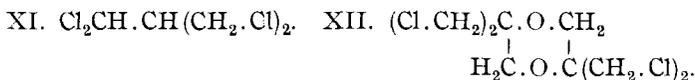
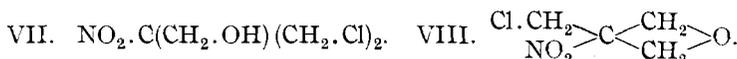
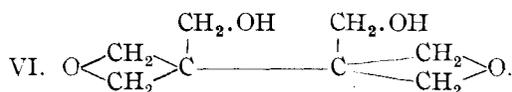
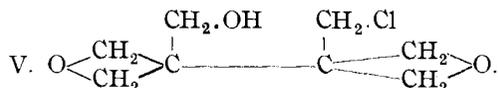
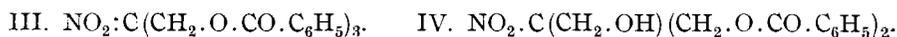
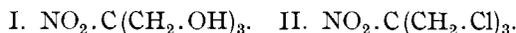
Die Bromierung des Nitro-isobutylglycerins mit Phosphorbromid liefert ganz analoge Produkte, insbesondere die hier interessierenden stickstoff-freien ungesättigten Produkte (X und XI entsprechend); die den Verbindungen VII und VIII entsprechenden Substanzen wurden dort nicht aufgefunden.

Eine besondere Art der Abspaltung der Nitrogruppe stellt endlich die thermische Zersetzung des Phosphorsäure-esters IX dar, bei welcher neben Stickoxyd, Kohlensäure und Salzsäure eine stechend riechende

⁷⁾ Diese Verbindung entsteht in geringer Menge neben der Tribenzoylverbindung bei deren Darstellung nach E. Schmidt und R. Wilkendorff, B. 52, 393 [1919].

⁸⁾ vergl. hierzu die auf S. 1590 folgende Mitteilung.

Flüssigkeit $C_8H_{12}O_2Cl_4$ erhalten wird, der höchstwahrscheinlich die Struktur eines Dioxan-1.4-Derivates zukommt (XII).



Anhang.

Die Modifikationen des Nitro-isobutylglycerins.

Bei der Reaktion zwischen Nitro-isobutylglycerin und Thionylchlorid erhält man zwei Verbindungen: einen partiellen Ester des dreiwertigen Alkohols mit schwefliger Säure (XIII) und eine Substanz von der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Molekulargewicht wie das Nitro-isobutylglycerin. Der Schmelzpunkt beträgt 180° (Schmp. des Nitro-isobutylglycerins nach Henry⁹⁾: 157°). Die Tribenzoylverbindung des Stoffes ist identisch mit derjenigen des Nitro-isobutylglycerins. Außer durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die niedrig schmelzende Form wird das hochschmelzende Nitro-isobutylglycerin erhalten mit Sulfurylchlorid und Phosphortrichlorid. Ob die Umwandlung sich erst unter dem Einfluß der anorganischen Chloride vollzieht, oder ob die beiden Modifikationen schon als Gemisch im Ausgangsmaterial vorliegen und infolge verschiedener Angreifbarkeit durch die Chloride die höher schmelzende Form erst bei der geschilderten Behandlung in Erscheinung tritt, läßt sich nicht entscheiden. Für die letztere Auffassung spricht der trotz weitgehendster Reinigung sehr unscharfe Schmelzpunkt, der im Gegensatz zu Henry und anderen zu annähernd 144° gefunden wurde. Bei wochenlangem Stehen findet eine Rückverwandlung der hochschmelzenden in die niedrighschmelzende Modifikation statt.

Eigentümlich ist es, daß die Trichlorverbindung II (Schmp. 104°) höher schmilzt als die entsprechende Tribromverbindung (Schmp. 85°). Offenbar handelt es sich hier um nicht „korrespondierende“ Glieder zweier „Serien“ einer „Familie“¹⁰⁾, während die 180 -Form des Nitro-isobutylglycerins mit der Trichlorverbindung einerseits, das niedrighschmelzende Nitro-isobutylglycerin mit der Tribromverbindung andererseits korrespondiert.

⁹⁾ loc. cit.

¹⁰⁾ C. Weygand, E. Bauer und H. Hennig, B. 62, 563 [1929].

Beschreibung der Versuche.

I. Chlorierung des Nitro-isobutylglycerins.

a) 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-2-nitro-propan (II): 60 g Nitro-isobutylglycerin werden mit 250 g Phosphorpentachlorid möglichst schnell in der Reibschale innig vermischt, in einen Kolben gebracht und nach der vollständigen Verflüssigung des Gemenges 3—4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Die Reaktion setzt augenblicklich unter stürmischer Chlorwasserstoff-Entwicklung ein. Das leicht flüssige Reaktionsgemisch wird heiß in kleinen Portionen in etwa 1 l warmes Wasser gegossen. Hierbei darf man die Temperatur nicht allzu hoch steigen lassen, da sonst infolge der großen Wasserdampf-Flüchtigkeit des Trichlor-nitro-isobutans geringe Ausbeuten erhalten werden. Durch die gesamte Flüssigkeit schickt man einen kräftigen Wasserdampf-Strom, der im Laufe von ca. $\frac{1}{2}$ Stde. sämtliche Reaktionsprodukte bis auf den Phosphorsäure-ester IX mit sich führt, dessen weitere Verarbeitung weiter unten beschrieben ist. Das zu der Wasserdampf-Destillation verwendete Kühlrohr ist zweckmäßig ziemlich weit zu wählen, da sonst leicht Verstopfung durch die festen Anteile des Destillats eintritt und eine Erwärmung der Kühlerwandungen durch Abstellen des Kühlwassers nicht ratsam ist wegen dann eintretender, durch die bereits erwähnte Wasserdampf-Flüchtigkeit der Produkte bedingten Verluste. In der Vorlage befindet sich das kristallisierte, in kaltem Wasser so gut wie unlösliche Trichlor-nitro-isobutan vermischt mit öligen Bestandteilen. Saugt man die Krystalle auf einer Nutsche kräftig ab und wäscht mit viel Wasser nach, so bleibt auf dem Filter nur das Trichlor-nitro-isobutan zurück, während die öligen Nebenprodukte (ein Gemisch von VII, VIII, X und XI) mit der wäßrigen Flüssigkeit durch das Filter laufen und sich auf dem Boden des Sauggefäßes ansammeln. Ihre weitere Verarbeitung ist weiter unten beschrieben.

Das Trichlor-nitro-isobutan löst man am zweckmäßigsten aus 70-proz. Alkohol um, wobei es in derben, farblosen Krystallen vom Schmp. 104° gewonnen wird. Aus Amylalkohol wird es in prachtvollen, mehrere Millimeter großen Prismen erhalten. Die Reinigung kann auch durch Destillation im Vakuum oder durch Sublimation bei gewöhnlichem Druck erfolgen. Ausbeute bis zu 25 g. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

4.811 mg Sbst.: 4.205 mg CO₂, 1.24 mg H₂O. — 3.680 mg Sbst.: 1.880 mg Cl. — 0.1038 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 750 mm).

C₄H₆O₂NCl₃. Ber. C 23.2, H 2.9, Cl 51.5, N 6.8. Gef. C 23.8, H 2.9, Cl 51.1, N 7.2.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0103 g Sbst. in 0.1319 g Campher: Δ 14.5°.

C₄H₆O₂NCl₃. Ber. Mol.-Gew. 206.5. Gef. Mol.-Gew. 215.

Kocht man die Substanz in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Silberoxyd längere Zeit, so wird sie nicht verändert. Auch bei Anwendung von wäßrig-alkoholischer Kaliumcarbonat-Lösung wird das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Ohne Einwirkung bleiben weiterhin Silberbenzoat, Silberacetat und Bleiacetat in den verschiedensten Lösungsmitteln.

b) 2-Nitro-3-chlor-2-chlormethyl-propanol-1 (VII), 3-Nitro-3-chlormethyl-trimethylenoxyd (VIII), 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (X) und 1,1,3-Trichlor-2-chlormethyl-propan (XI): Das nach Abschnitt a) vom Trichlor-nitro-isobutan durch Absaugen getrennte,

ölige Gemisch der in der Überschrift genannten Stoffe, das außerdem noch etwas Trichlor-nitro-isobutan gelöst enthält, wird aus der wäßrigen Flüssigkeit ausgeäthert; Trocknung des Äthers mit Chlorcalcium. Das Abdestillieren des Äthers vom Wasserbade muß mit einer Fraktionierkolonne geschehen, da die zu isolierenden Produkte mit Äther-Dämpfen flüchtig sind. Die nun folgende Zerlegung des Gemisches in die einzelnen Komponenten läßt sich nur ausführen, wenn man genügend Material durch häufige Wiederholung der Chlorierung des Nitro-isobutylglycerins angesammelt hat (aus 2 kg Nitro-isobutylglycerin ca. 35 g Ölgemisch). Durch einmalige Destillation im Vakuum von 9 mm bis 100° trennt man die leicht flüchtigen Öle VIII, X und XI von dem im Kolben zurückbleibenden, beim Anreiben mit etwas Alkohol krystallinisch erstarrenden Produkt VII. Bei dieser und allen folgenden Vakuum-Destillationen des Gemisches von VIII, X und XI müssen die Vorlagen wegen der Flüchtigkeit von VIII mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gut gekühlt werden.

Das 2-Nitro-3-chlor-2-chlormethyl-propanol-1 (VII), anfänglich noch durch etwas Trichlor-nitro-isobutan verunreinigt, wird nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form farbloser, schwach stechend riechender Nadeln vom Schmp. 127° erhalten.

5.188 mg Sbst.: 4.923 mg CO₂, 1.70 mg H₂O. — 4.086 mg Sbst.: 1.556 mg Cl. — 3.483 mg Sbst.: 0.240 ccm N (20°, 751 mm).

C₄H₇O₃NCl₂. Ber. C 25.5, H 3.7, N 7.5, Cl 37.7. Gef. C 25.9, H 3.6, N 7.9, Cl 38.1.

Das Gemisch von VIII, X und XI wird unter den oben angegebenen Vorsichtsmaßregeln im Vakuum destilliert; bei der ersten Destillation fängt man folgende Fraktionen auf¹¹⁾: 1. bis 55°, 2. 55—70°, 3. über 70°. Fraktion 1 wird bei der zweiten Destillation wieder in 3 Fraktionen a, b und c mit den gleichen Intervallen zerlegt, wobei nun selbstverständlich die Fraktionen 55—70° und über 70° gegenüber der Fraktion unter 55° der Menge nach zurücktreten. Fraktion 2 wird in der gleichen Weise in a, b und c unterteilt, hierbei ist die Fraktion b (55—70°) der Menge nach vorherrschend. Fraktion 3 ergibt ebenfalls 3 Fraktionen a, b und c, wobei c (über 70°) überwiegt. Nun werden die 3 a-Fraktionen vereinigt, ebenfalls die 3 b-Fraktionen für sich und die 3 c-Fraktionen für sich und für jede dieser vereinigten Portionen eine neue Unterteilung vorgenommen, wobei die Temperatur-Grenzen etwas enger gezogen werden können, da die Übergänge bereits sprunghafter erfolgen, als bei den ersten Destillationen. Abermals werden dann zusammengehörige Unterfraktionen zusammengegeben und die neu vereinigten Portionen nach denselben Gesichtspunkten zerlegt. Wiederholt man diese Art der Fraktionierung etwa 8-mal, so hat man ohne allzugroßen Substanzverlust 3 Flüssigkeiten in Händen, von denen jede innerhalb von 2—3 Graden destilliert. Zur Analyse trennt man noch einmal von jeder Flüssigkeit Vorlauf und Nachlauf ab.

3-Nitro-3-chlormethyl-trimethylenoxyd (VIII): Sdp.₉ 45—46°; farbloses, stechend riechendes Öl.

5.315 mg Sbst.: 6.022 mg CO₂, 1.97 mg H₂O. — 4.831 mg Sbst.: 1.150 mg Cl. — 3.227 mg Sbst.: 0.249 ccm N (20°, 752 mm).

C₄H₆O₃NCl. Ber. C 31.6, H 4.0, N 9.2, Cl 23.4. Gef. C 30.9, H 4.1, N 8.9, Cl 23.8.

1.3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (X): Sdp.₉ 62—64°; farbloses, ganz schwach halogen-artig riechendes Öl (vergl. hierzu S. 1595 der folgenden Mitteilung.)

5.218 mg Sbst.: 5.801 mg CO₂, 1.59 mg H₂O. — 2.971 mg Sbst.: 1.973 mg Cl.

C₄H₅Cl₃. Ber. C 30.1, H 3.1, Cl 66.8. Gef. C 30.3, H 3.4, Cl 66.5.

¹¹⁾ Die Temperatur-Angaben beziehen sich auf ein Vakuum von 9 mm.

1.1.3-Trichlor-2-chlormethyl-propan (XI): Sdp.₉ 77–80°; farbloses, nach Tetrachlorkohlenstoff riechendes, die Augen reizendes Öl.

5.073 mg Subst.: 4.662 mg CO₂, 1.44 mg H₂O. — 3.545 mg Subst.: 2.542 mg Cl.

C₄H₆Cl₄. Ber. C 24.5, H 3.1, Cl 72.5. Gef. C 25.1, H 3.2, Cl 71.8.

c) Phosphorsäure-ester des 1.3-Dichlor-2-methylol-2-nitro-propans (IX): Der Rückstand der unter a) beschriebenen Wasserdampf-Destillation bildet ein in Wasser unlösliches Öl, das den Phosphorsäure-ester IX enthält. Krystallisation der zähen Masse ist nicht möglich, auch eine Destillation läßt sich nicht durchführen, da hierbei die weiter unten beschriebene thermische Zersetzung eintritt. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol, teilweises Ausfällen mit wenig Wasser, Abschleudern, Waschen mit Wasser, Ausäthern und schließlich Trocknen im Vakuum bei 80° über Phosphorpentoxyd wurde ein Produkt erhalten, dessen Zusammensetzung sich durch öftere Wiederholung der Reinigung nicht mehr änderte.

0.1509 g Subst.: 0.1206 g CO₂¹²⁾. — 0.2144 g Subst.: 0.0637 g H₂O. — 0.1014 g Subst.: 5.2 ccm N (20°, 754 mm). — 0.1201 g Subst.: 0.1547 g AgCl. — 0.1339 g Subst.: 0.0365 g Mg₂P₂O₇¹³⁾.

C₈H₁₃O₈N₂Cl₄P. Ber. C 22.0, H 3.0, N 6.4, Cl 32.3, P 7.1.

Gef. „ 21.8, „ 3.3, „ 5.9, „ 31.9, „ 7.6.

2. Bromierung des Nitro-isobutylglycerins.

a) 1.3-Dibrom-2-brommethyl-2-nitro-propan: Zu einem Gemisch von 60 g Nitro-isobutylglycerin, 40 g rotem Phosphor und 500 g Sand läßt man 500 g Brom zutropfen; darnach wird so lange erhitzt, bis keine Bromwasserstoff-Entwicklung mehr stattfindet, was etwa 6–7 Stdn. dauert. Die Aufarbeitung geschieht analog wie bei 1. geschildert wurde. Das 1.3-Dibrom-2-brommethyl-2-nitro-propan krystallisiert man aus Alkohol um, aus dem es in derben, vierseitig begrenzten, übereinander geschichteten, farblosen Krystallen herauskommt. Schmp. 85°. Geruch schwach halogenartig.

4.961 mg Subst.: 2.600 mg CO₂, 0.83 mg H₂O. — 3.466 mg Subst.: 2.471 mg Br. — 3.348 mg Subst.: 0.110 ccm N (20°, 756 mm).

C₄H₆O₂NBr₃. Ber. C 14.1, H 1.8, N 4.1, Br 70.6. Gef. C 14.3, H 1.9, N 3.8, Br 71.3.

Im sandigen Rückstand der Wasserdampf-Destillation befindet sich der Phosphorsäure-ester des 1.3-Dibrom-2-methylol-2-nitro-propans; er kann durch Ausschütteln mit Äther isoliert werden.

b) 1.3-Dibrom-2-brommethyl-propen-1 und 1.1.3-Tribrom-2-brommethyl-propan: Das durch scharfes Absaugen vom 1.3-Dibrom-2-brommethyl-2-nitro-propan getrennte Ölgemisch wird in ähnlicher Weise, wie es unter 1b) angegeben ist, einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen.

1.3-Dibrom-2-brommethyl-propen-1: Sdp.₉ 105–107°; farbloses, die Augen sehr stark reizendes Öl von pfeffer-artigem Geschmack (vergl. hierzu S. 1596 der folgenden Mitteilung).

5.110 mg Subst.: 2.890 mg CO₂, 0.80 mg H₂O. — 3.258 mg Subst.: 2.668 mg Br.

C₄H₅Br₃. Ber. C 16.4, H 1.7, Br 81.9. Gef. C 15.5, H 1.8, Br 81.9.

¹²⁾ Nasse Verbrennung nach Messinger in der von Simonis und Thies, Chem.-Ztg. **36**, 917 [1912], angegebenen Form.

¹³⁾ Bestimmung nach Marie, Compt. rend. Acad. Sciences **129**, 766 [1899].

1.1.3-Tribrom-2-brommethyl-propan: Sdp.₉ 133–136⁰; farbloses, die Augen sehr stark reizendes Öl von pfeffer-artigem Geschmack.

5.580 mg Sbst.: 2.690 mg CO₂, 0.82 mg H₂O. — 3.258 mg Sbst.: 2.769 mg Br.
C₄H₆Br₄. Ber. C 12.8, H 1.6, Br 85.6. Gef. C 13.2, H 1.6, Br 85.0.

3. Reduktion des 1.3-Dichlor-2-chlormethyl-2-nitro-propans.

a) 1.3-Dichlor-2-chlormethyl-2-hydroxylamino-propan: 3 g Trichlor-nitro-isobutan werden mit 3 g Aluminium-amalgam und 60 ccm Alkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Nach Filtration und Abdampfen des Alkohols wird das Reaktionsprodukt (2 g) aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert. Schmp. 81⁰.

0.0676 g Sbst.: 0.1519 g AgCl. — 0.0903 g Sbst.: 6.4 ccm N (22⁰, 732 mm).
C₄H₆ONCl₃. Ber. Cl 55.0, N 7.2. Gef. Cl 55.6, N 7.8.

b) 1.3-Dichlor-2-chlormethyl-2-amino-propan: Man löst 2 g Trichlor-nitro-isobutan in der ausreichenden Menge Alkohol, versetzt mit 12 g Zinnchlorür und 15 ccm mit Salzsäure-Gas gesättigtem Alkohol und erhitzt 2 Stdn. zum Sieden. Nach Einengen der Lösung und Zusatz von Äther scheidet sich das salzsaure Salz des Amins aus, das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt wird. Schmp. 245–246⁰ unt. Zers.

3.429 mg Sbst.: 2.276 mg Cl. — C₄H₆NCl₄. Ber. Cl 66.6. Gef. Cl 66.4.

Aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes setzt man die Base mit Ammoniak in Freiheit und nimmt sie mit Äther auf. Beim Eindunsten hinterbleibt die Base als Öl, das beim Stehen krystallinisch erstarrt.

Das Pikrat des Amins schmilzt bei 180⁰.

4. Dibenzoyl-2-nitro-2-methylol-propandiol-1.3 (IV).

Bei der Verarbeitung größerer Mengen Nitro-isobutylglycerin auf die Tribenzoylverbindung nach Schmidt und Wilkendorff¹⁴⁾ scheidet die alkoholische Mutterlauge bei langem Stehen eine zweite Substanz, die in der Überschrift genannte Verbindung, aus, die nach 5-maligem Umkrystallisieren aus Toluol bei 122–124⁰ schmilzt. Sie stellt ein cremefarbenes, sandiges Krystallpulver vor.

0.1075 g Sbst.: 0.2378 g CO₂, 0.0489 g H₂O. — 0.0970 g Sbst.: 3.3 ccm N (20⁰, 743 mm).

C₁₈H₁₇O₇N. Ber. C 60.1, H 4.8, N 3.9. Gef. C 60.3, H 5.1, N 3.9.

5. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitro-isobutylglycerin, seine Tribenzoylverbindung (III), seine Dibenzoylverbindung (IV) und auf Trichlor-nitro-isobutan (II).

Die Substanzen wurden 1 Stde. mit alkoholischer Kalilauge gekocht und dann die nicht verbrauchte Lauge zurücktitriert.

Bestimmung des Verbrauchs an $\frac{1}{2}$ -n. KOH:

a) Nitro-isobutylglycerin: 0.7118 g Sbst.: 8.7 ccm; ber. für 1 KOH. 9.5 ccm

b) Tribenzoylverbindung: 0.4722 g Sbst.: 7.6 ccm; ber. für 4 KOH. 8.2 ccm

c) Dibenzoylverbindung: 0.4016 g Sbst.: 6.7 ccm; ber. für 3 KOH 6.7 ccm.

d) Trichlor-nitro-isobutan: 0.3516 g Sbst.: 11.5 ccm; ber. für $3\frac{1}{2}$ KOH 11.9 ccm.

¹⁴⁾ loc. cit.

6. Verbindung $C_8H_{13}O_3Cl$ (V).

Man kocht eine absolut-alkoholische Lösung von Trichlor-nitro-isobutan mit der berechneten Menge (4 Mol.) Kaliumhydroxyd; in absol. Alkohol gelöst; nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung der Kaliumsalze; nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen ist die Umsetzung beendet. Die erkaltete Lösung trennt man vom Salzgemisch und kocht letzteres noch mehrfach mit absol. Alkohol aus. Nachdem der Alkohol im Vakuum verjagt ist, bleibt eine Flüssigkeit von anis-artigem Geruch zurück, die durch Vakuum-Destillation gereinigt wird. Sdp.₁₂ 80°. Farbloses Öl. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

5.198 mg Sbst.: 9.460 mg CO₂, 3.49 mg H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.1045 g AgCl.,
 $C_8H_{13}O_3Cl$. Ber. C 49.8, H 6.8, Cl 18.5. Gef. C 49.6, H 7.5, Cl 19.1.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.1278 g Sbst. in 19.00 g Benzol: Δ 0.191°.

$C_8H_{13}O_3Cl$. Ber. Mol.-Gew. 192.5. Gef. Mol.-Gew. 180.

Bei der „Verseifung“ entsteht Kaliumnitrit; kein Nitrat, in der mit Schwefelsäure neutralisierten, durch Hydrazin-Sulfat von salpetriger Säure befreiten Reaktionsflüssigkeit¹⁵⁾ wird durch essigsäure Nitron-Lösung kein Niederschlag von Nitron-Nitrat erzeugt.

7. Verbindung $C_8H_{14}O_4$ (VI).

Zu einer absolut-alkoholischen Lösung der Dibenzoylverbindung des Nitro-isobutylglycerins wird die berechnete Menge (3 Mol.) alkoholische Kalilauge hinzugefügt und das Gemisch einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man filtriert die ausgeschiedenen Kaliumsalze ab, verjagt den Alkohol im Vakuum, löst den festen Rückstand in Wasser und isoliert das Reaktionsprodukt durch 5-maliges Ausäthern der wäßrigen Lösung. Farbloses Öl; Sdp.₉ 108–112°.

4.632 mg Sbst.: 9.425 mg CO₂, 3.46 mg H₂O.
 $C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.2, H 8.1. Gef. C 55.5, H 8.3.

8. Verbindung $C_8H_{12}O_2Cl_4$ (XII).

Der unter 1c) beschriebene Phosphorsäure-ester wird in einem Destillierkolben vorsichtig so lange erhitzt, bis die durch mächtiges Schäumen bemerkbare Zersetzung beendet ist. Alsdann wird der Rückstand mehrfach im Vakuum fraktioniert destilliert; die Verbindung $C_8H_{12}O_2Cl_4$ ist ein farblores, stechend riechendes Öl. Sdp.₉ 60–61°.

4.338 mg Sbst.: 5.390 mg CO₂, 1.75 mg H₂O. — 4.226 mg Sbst.: 2.141 mg Cl.
 $C_8H_{12}O_2Cl_4$. Ber. C 34.0, H 4.3, Cl 50.4. Gef. C 33.9, H 4.5, Cl 50.7.

9. Einwirkung von Thionylchlorid auf Nitro-isobutylglycerin.

Zu einer Suspension von 22.5 g Nitro-isobutylglycerin in 125 ccm Tetrachlorkohlenstoff gibt man 72.5 g Thionylchlorid und kocht $\frac{1}{2}$ Stde. Das Nitro-isobutylglycerin ist nach Ablauf dieser Zeit in eine sirupöse Masse verwandelt, die nach Abgießen der Mutterlauge durch Anreiben mit einem Essigester-Chloroform-Gemisch krystallinisch wird. Aus der Krystallmasse gewinnt man durch fraktionierte Krystallisation zwei Produkte; zunächst scheidet sich der Schwefligsäure-ester XIII aus, später die 180-Form des Nitro-isobutylglycerins.

¹⁵⁾ M. Busch, B. 38, 865 [1905].

Der Schwefligsäure-ester XIII wird durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt; Schmp. 104°; farblose, glänzende Blättchen.

0.1093 g Sbst.: 0.0968 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1028 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 750 mm). — 0.0965 g Sbst.: 0.1097 g BaSO₄.

C₄H₇O₆NS. Ber. C 24.4, H 3.6, N 7.1, S 16.4. Gef. C 24.2, H 4.1, N 6.7, S 15.6.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0087 g Sbst. in 0.1227 g Campher: Δ 13.5°.

C₄H₇O₆NS. Ber. Mol.-Gew. 197. Gef. Mol.-Gew. 210.

Die 180-Form des Nitro-isobutylglycerins wird aus Essigester-Chloroform-Gemisch umkrystallisiert.

0.1094 g Sbst.: 0.1260 g CO₂, 0.0569 g H₂O. — 0.0949 g Sbst.: 7.75 ccm N (19°, 750 mm).

C₄H₉O₅N. Ber. C 31.7, H 6.0, N 9.3. Gef. C 31.4, H 5.8, N 9.4.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0081 g Sbst. in 0.1116 g Campher: Δ 17.7°.

C₄H₉O₅N. Ber. Mol.-Gew. 151. Gef. Mol.-Gew. 164.

Die Tribenzoylverbindung der hochschmelzenden Form erhält man in der gleichen Weise¹⁶⁾ wie diejenige der niedrighschmelzenden Form des Nitro-isobutylglycerins. Beide Benzoylverbindungen schmelzen bei 111° und sind identisch.

Die 180-Form des Nitro-isobutylglycerins entsteht auch, wenn die niedrighschmelzende Substanz mit Sulfurylchlorid oder Phosphortrichlorid umgesetzt wird. Eine Esterbildung, entsprechend dem mit Thionylchlorid ausgeführten Versuch, wurde dort nicht beobachtet.

246. Hans Kleinfeller: Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen, II.: Einwirkung von Natrium-amalgam auf Derivate des „Nitro-isobutylglycerins“.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 27. April 1929.)

Chloroform liefert bei der Entziehung des Halogens durch Metalle Acetylen¹⁾. Man sollte erwarten, daß die in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen Trichlor-nitro-isobutan (I) und Tribrom-nitro-isobutan (XIII) eine ähnliche Kondensation erleiden können, umso mehr, als sie dabei in das spannungs-freie System des Endo-äthylen-cyclohexans²⁾ übergehen würden. Es sei vorausgeschickt, daß diese Kondensation nicht eintritt, sondern die Reaktion in anderer Richtung abweicht. Die in der voranstehenden Abhandlung erwähnten Erscheinungen, außerordentlich lockerer Sitz der Nitrogruppe und festes Haften der Halogenatome, treten auch hier wieder auf.

Von den mit den Halogeniden zur Umsetzung gebrachten Metallen reagieren nur die Alkalimetalle; die Versuche sind, wie im experimentellen Teil eingehender begründet ist, ohne Lösungsmittel und zur Milderung der heftigen Reaktion mit Natrium-amalgam durchgeführt worden.

Aus Verbindung I entstehen mit insgesamt über 70% Ausbeute zwei Reaktionsprodukte, beide monomolekular und beide stickstoff-frei; es

¹⁶⁾ B. 52, 393 [1919].

¹⁾ R. Fittig und Pletzinsky, C. 1866, 127; M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] 57, 82 [1859].

²⁾ O. Diels und K. Alder, A. 460, 104 [1928].