

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

0.1093 g Sbst.: 0.0968 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O. — 0.1028 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 750 mm). — 0.0965 g Sbst.: 0.1097 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NS. 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°.

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NS. 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 CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O. — 0.0949 g Sbst.: 7.75 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N. 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°.

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. Mol.-Gew. 151. Gef. Mol.-Gew. 164.

Die Tribenzoylverbindung der hochschmelzenden Form erhält man in der gleichen Weise<sup>16)</sup> 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 Acetylen<sup>1)</sup>. 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-äthylencyclohexans<sup>2)</sup> 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.

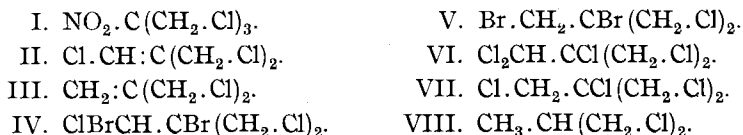
Aus Verbindung I entstehen mit insgesamt über 70% Ausbeute zwei Reaktionsprodukte, beide monomolekular und beide stickstoff-frei; es

<sup>16)</sup> B. 52, 393 [1919].

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

<sup>2)</sup> O. Diels und K. Alder, A. 460, 104 [1928].

kommen ihnen die Formeln II und III zu. Der ungesättigte Charakter geht hervor aus der Brom-Addition, die zu den Substanzen IV und V, aus der Chlor-Addition, die zu den Stoffen VI und VII führt, und aus der katalytischen Reduktion. Sie läßt aus den beiden Verbindungen II und III (mit gealtertem Platinmohr) das gleiche Reaktionsprodukt VIII entstehen. Das an dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehende Halogen wird demnach, wie schon aus der Entstehung der Verbindung III bei der Einwirkung des Amalgams auf die ursprüngliche Nitroverbindung hervorgeht, leichter eliminiert, als die beiden anderen.

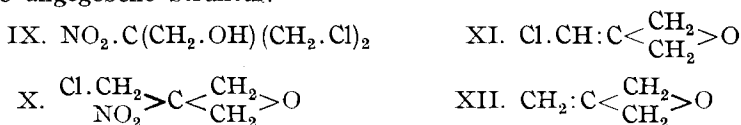


Daß die Nitrogruppe durch das Alkalimetall abgespalten wird, ist verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß diese Metalle beim qualitativen Stickstoff-Nachweis in organischen Verbindungen eine Rolle spielen. Erstaunlich bleibt immerhin der überaus glatte Verlauf der Reaktion. Über den Reaktions-Mechanismus wird weiter unten etwas zu bemerken sein. Vom präparativen Standpunkt aus verdient die Reaktion insofern Interesse, als durch sie bisher unbekannte halogen-substituierte Derivate des Isobutylens und des Isobutans mit zweifelsfreier Stellung der Halogenatome zugänglich sind, während die Methoden der direkten Substitution vielfach zu Produkten mit nicht ganz eindeutig festgelegter Stellung führen.

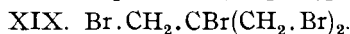
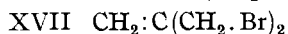
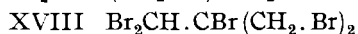
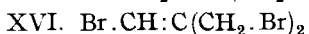
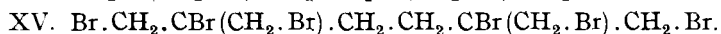
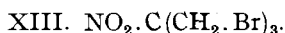
Verbindung II ist identisch mit dem in geringer Menge bei der Chlorierung des Nitro-isobutylglycerins mit Phosphorpentachlorid entstehenden 1.3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (vergl. voranstehende Mitteilung). Offenbar ist die Neigung, mit welcher das System  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{X})_3$  in das ungesättigte System  $\text{X} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{X})_2$  übergeht, ziemlich groß, da ein Mittel wie Phosphorpentachlorid, dessen Wirksamkeit hier nicht ganz erklärlich ist, diesen Übergang bewirkt.

Die Chlor-Anlagerungsverbindung VII ist isomer mit dem durch Chlorwasserstoff-Anlagerung an Substanz II entstehenden 1.1.3-Trichlor-2-chlormethyl-propan. Dadurch ist die Struktur dieser letzten Substanz, die in der voranstehenden Mitteilung beschrieben ist, im Sinne der dort angenommenen Formulierung bestimmt.

Zu interessanten Produkten führt die Übertragung der Reaktion auf das nur teilweise chlorierte Nitro-isobutylglycerin (IX) und auf die chlorwasserstoff-ärmere Substanz (X). Beide Verbindungen liefern die gleichen stickstoff-freien Stoffe XI und XII von ungesättigtem Charakter; die Substanz IX verliert hierbei also unter dem Einfluß des Alkalimetalls Chlorwasserstoff und geht intermediär in X über. Leider sind die Ausgangsstoffe IX und X nur schwer zugänglich, und dementsprechend ist die bisher dargestellte Menge von XI und XII nur gering. Die Entstehung, Zusammensetzung, die niedrigen Siedepunkte und die Entfärbung von Brom sprechen für die angegebene Struktur.



Bekanntlich läßt sich Bromoform durch Umsetzung mit Metallen leichter in Acetylen verwandeln als Chloroform<sup>3)</sup>. Es war daher zu untersuchen, ob die eingangs angedeutete Kondensation, die mit dem Trichlor-nitro-isobutan nicht geglückt war, sich mit dem Tribrom-nitro-isobutan (XIII) bewerkstelligen ließ. Tatsächlich erhält man hier in geringer Menge ein bimolekulares Produkt (XIV), bei welchem jedoch nicht eine dreimalige Verknüpfung zweier Kohlenstoffatome, sondern nur einmal der Zusammenschluß zweier Kohlenstoffatome zu einer Kette erfolgt ist. Im übrigen ist das Produkt auch hier wieder stickstoff-frei, und es enthält zwei Doppelbindungen, die durch die Herstellung des Brom-Anlagerungsproduktes XV nachgewiesen werden. In der Hauptmenge erhält man bei der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Tribrom-nitro-isobutan die den Chloriden II und III vollkommen entsprechenden Bromide XVI und XVII, aus denen durch Brom-Anlagerung die Verbindungen XVIII und XIX hervorgehen. Durch Kondensation zweier Moleküle der Verbindung XVII ist die Entstehung des bimolekularen Produktes XIV zu erklären.



Substanz XVI ist identisch mit dem in geringer Menge bei der Bromierung des Nitro-isobutylglycerins mittels Phosphorpentabromids entstehenden 1.3-Dibrom-2-brommethyl-propen-1 (vergl. voranstehende Mitteilung). Das dort gleichfalls entstehende Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt, das 1.1.3-Tribrom-2-brommethyl-propan, ist isomer mit dem Brom-Anlagerungsprodukt XIX, womit der Beweis für die Struktur des ersteren gegeben ist. Die Verhältnisse liegen ganz analog wie bei den entsprechenden Chlorverbindungen.

Die besprochenen Halogenide sind bisher in der Literatur nicht beschrieben bis auf die Verbindung XIX, das 1.2.3-Tribrom-2-brommethyl-propan. A. Kronstein<sup>4)</sup> will dasselbe aus Isobutylenbromid und Brom mit Hilfe von Eisen als Katalysator erhalten haben; als Siedepunkt wird für 11 mm Druck angegeben: 169—171°. Später hat B. K. Mereshkowsky<sup>5)</sup> die Verbindung aus einem komplizierten Gemisch verschiedener Bromierungsprodukte des Isobutylens herausfraktioniert und als Siedepunkt 150—151° bei 14 mm angegeben. Die jetzt durch Brom-Anlagerung an Substanz XVII gewonnene Verbindung, deren Struktur eindeutig bestimmt ist, ist offenbar mit dem Präparat von Mereshkowsky identisch; als Siedepunkt wurde bei einem Druck von 9 mm 143—145° gefunden.

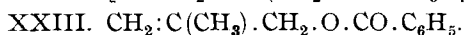
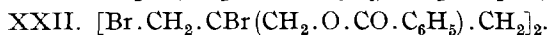
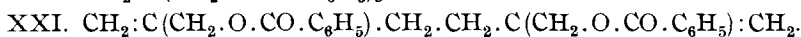
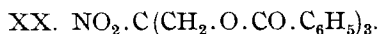
Um die Frage zu beantworten, ob außer den Halogeniden andere Derivate des Nitro-isobutylglycerins mit Natrium-amalgam in ähnlicher Weise reagieren, ist die Tribenzoylverbindung XX der Umsetzung unterworfen worden. (Aus dem Nitro-isobutylglycerin selbst bilden sich Metallverbindungen, die erst bei sehr hohen Temperaturen in unübersichtlicher Weise

<sup>3)</sup> P. Cazeneuve, Compt. rend. Acad. Sciences **113**, 1054 [1891]; B. **25**, Ref. 108 [1892].

<sup>4)</sup> B. **54**, 8 [1921].

<sup>5)</sup> A. **431**, 130 [1923].

zerfallen.) Die höhere Temperatur von 250–300<sup>0</sup>, die bei der Tribenzoylverbindung zur Erzielung der Umsetzung angewendet werden muß, bedingt, daß die Reaktion mehr pyrogenetischen Charakters ist und nicht so glatt vor sich geht wie bei den Halogeniden. Neben amorphen Stoffen und viel Diphenyl sind zwei Substanzen isolierbar, welche zeigen, daß der Reaktionsverlauf ganz ähnlich wie bei den Halogeniden ist. Es fehlen allerdings die den Stoffen II und III bezw. XVI und XVII entsprechenden Substanzen, dagegen ist die bimolekulare Verbindung XXI völlig analog dem Bromid XIV zusammengesetzt. Die Bildung der monomolekularen Substanz XXIII ist nicht ganz durchsichtig; sie wird wohl auf die durch die höhere Reaktions-Temperatur bedingte Abspaltung von Wasserstoff aus einem Teil der Substanz und dessen Einwirkung auf einen anderen Teil zurückzuführen sein. Verbindung XXI äußert ihre ungesättigte Natur in der Bildung des Tetrabromids XXII, und auch Substanz XXIII entfärbt rasch Brom.



Schließlich lag die Frage nahe, wie sich eine aromatische Nitroverbindung, die gleichfalls die Nitrogruppe „tertiär“ gebunden enthält, z. B. Nitrobenzol, gegen Natrium-amalgam verhält. Es ist bekannt, daß Nitrobenzol sich durch Kalium-Natrium detonieren läßt und sich wie ein Sprengstoff verhält<sup>6)</sup>. Wendet man nun statt des freien Alkalimetalls 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-proz. Natrium-amalgam an, so findet beim Erhitzen zwar auch eine sehr heftige Reaktion statt, die fast einer Verpuffung gleichkommt, aber das Reaktionsprodukt ist faßbar: es entsteht glatt und in guter Ausbeute Azobenzol.

Zur Frage des Reaktions-Mechanismus ist es wichtig festzustellen, daß bei den zuerst beschriebenen Reaktionen der Halogenide und des Benzoesäure-esters stets Stickoxyd auftritt. Vergegenwärtigt man sich andererseits das Verhalten des Nitro-benzols, bei welchem das Alkalimetall nur den Sauerstoff entzieht, so kommt man zu der Vorstellung, daß das Alkalimetall auch bei den untersuchten aliphatischen Verbindungen zunächst ein Sauerstoffatom aus der Nitrogruppe entfernt; die übrig bleibende Nitrosoverbindung ist unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht beständig, sondern gibt Stickoxyd ab, und in dem so entstandenen Radikal wird dadurch ein Valenz-Ausgleich geschaffen, daß von einem benachbarten Kohlenstoffatom ein Atom oder eine Atomgruppe (in den vorliegenden Fällen entweder einerseits H oder andererseits Cl, Br und  $\cdot\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) abgestoßen und auf diese Weise eine Doppelbindung geschaffen wird. Während Cl, Br und  $\cdot\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  vom Natrium aufgenommen werden, begünstigt der entstehende Wasserstoff die Bildung von Verbindungen wie die Substanz XXIII.

Hrn. Dr. Alfred Kirsch bin ich für die Mitwirkung bei einem Teil der Versuche zu großem Dank verpflichtet. Hrn. cand. chem. Franz Eckert verdanke ich die Ausführung einiger Molekulargewichts-Bestimmungen nach Rast-Carlsohn.

<sup>6)</sup> H. Staudinger, Ztschr. Elektrochem. 31, 551 [1925].

### Beschreibung der Versuche.

Gegenüber den Metallen Silber, Kupfer und Zink verhalten sich Trichlor-nitro-isobutan und Tribrom-nitro-isobutan bei den verschiedensten Temperaturen mit und ohne Lösungsmittel vollkommen indifferent. Arbeitet man, wie es bei der Würtzschens Synthese üblich ist, in ätherischer Lösung mit Natrium unter Druck, so verschmiert die Reaktionsmasse vollkommen, und es ist kein brauchbares Ergebnis zu erzielen. Kochen der Halogenide in benzolischer, toluolischer oder xyloolischer Lösung mit Natrium oder Kalium oder Natrium-Kalium-Legierung führt zwar eine Umsetzung unter Abscheidung der anorganischen Halogenide und großer Massen amorpher Produkte herbei, doch lassen sich die organischen Reaktionsprodukte infolge unglücklicher Lage der Siedepunkte und ihrer enormen Flüchtigkeit mit den Dämpfen der erwähnten Lösungsmittel nur unvollkommen und unter großen Verlusten von diesen trennen. Beim Tribenzoyl-nitro-isobutylglycerin bildet außerdem noch die schlechte Löslichkeit in den genannten Kohlenwasserstoffen ein Hindernis. Wendet man gar kein Lösungsmittel an, sondern läßt beispielsweise den Dampf der Halogenide im Vakuum über erhitztes Natrium oder Kalium streichen, so lassen sich unter Umständen die Produkte der mit prächtiger Feuer-Erscheinung vor sich gehenden Reaktion fassen, der Versuch findet jedoch meist durch eine ungeheure Explosion, die die gesamte Apparatur vernichtet, einen vorzeitigen Abschluß.

Mischt man jedoch die fein gepulverten Substanzen in nicht zu großer Menge (5 g) mit ebenfalls ganz fein gepulvertem  $4\frac{1}{2}$ -proz. Natrium-amalgam (50 g) und bringt die Mischung in ein mit Rückflußkühler versehenes Kölbchen, so setzt je nach Beschaffenheit des Amalgams die Reaktion entweder von selbst oder nach vorsichtigem Anheizen mit einer Sparflamme an einer Stelle der Mischung ein und setzt sich wie durch einen Zündsatz durch die ganze Masse fort. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch etwa 5 Min. mit großer Flamme; nach dieser Zeit entweichen aus dem Kühler keine braunen Gase mehr. Die Reaktions-Temperatur beträgt bei den Halogeniden etwa  $200^{\circ}$ ; bei der Tribenzoylverbindung ist zur Durchführung der Reaktion eine höhere Temperatur,  $250-300^{\circ}$ , erforderlich. Beim Nitro-benzol endlich ist die schon im allgemeinen Teil erwähnte Heftigkeit der Umsetzung zu beachten; es können hier im Reagens-gläse Mengen bis zu höchstens 1 g verarbeitet werden.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte zerkleinert man die erkalteten Amalgam-Massen mit einem Glasstab und zieht sie mehrmals mit Äther aus. Um den Äther abzudestillieren, verwendet man eine Fraktionierkolonne, da die zu isolierenden Substanzen mit Äther-Dämpfen flüchtig sind. Bei der Verarbeitung des teilweise chlorierten Nitro-isobutylglycerins (IX) und der salzsäure-ärmeren Verbindung (X) verbietet die Leichtflüchtigkeit der Reaktionsprodukte ein Extrahieren mit Äther; hier werden sie direkt aus dem Reaktionskolben in eine stark gekühlte Vorlage hineindestilliert. Bezgl. der möglichst verlust-freien Fraktionierung im Vakuum des jeweils aus 2 bzw. 3 Stoffen bestehenden Reaktionsgemisches sei auf Absatz 1b) des experimentellen Teils der voranstehenden Abhandlung verwiesen.

Die Darstellung der Brom-Anlagerungsprodukte erfolgt in üblicher Weise durch Lösen der ungesättigten Verbindung in Chloroform, Zugabe der berechneten Menge Brom (ebenfalls in Chloroform gelöst), Stehenlassen bis zur Entfärbung und Entfernung des Chloroforms im Vakuum-Exsiccator über Paraffin. Der Rückstand siedet meist gleich bei der ersten Destillation konstant. Zur Geschwindigkeit der Brom-Anlagerung ist zu bemerken: Die Substanzen mit bereits einem Halogen am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom (II, XVI) brauchen zur Entfärbung des Broms — offenbar infolge

der Anhäufung von Halogen — mehrere Stunden, während bei den Substanzen III, XVII usw., bei denen dasselbe Kohlenstoffatom nur mit Wasserstoff beladen ist, die Brom-Anlagerung — namentlich im Sonnenlicht — in längstens 5 Min. vollzogen ist. Besonders schnelle Brom-Addition zeigen auch die bimolekularen Produkte XIV und XXI.

1.3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (II) und 3-Chlor-2-chlormethyl-propen-1 (III): Aus Trichlor-nitro-isobutan und Natrium-amalgam; Extraktion der Reaktionsmasse mit Äther.

Verbindung II: Sdp.<sub>9</sub> 62—64<sup>0</sup>; farbloses, ganz schwach halogen-artig riechendes Öl.

5.049 mg Sbst.: 5.610 mg CO<sub>2</sub>, 1.56 mg H<sub>2</sub>O. — 4.020 mg Sbst.: 2.652 mg Cl.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 30.1, H 3.1, Cl 66.8. Gef. C 30.3, H 3.5, Cl 66.0.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.2117 g Sbst. in 15.56 g Benzol: Δ 0.453<sup>0</sup>.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. Mol.-Gew. 159.5. Gef. Mol.-Gew. 150.

Verbindung III: Sdp.<sub>9</sub> 30—31<sup>0</sup>; farbloses, schwach halogen-artig riechendes Öl.

4.025 mg Sbst.: 5.720 mg CO<sub>2</sub>, 1.88 mg H<sub>2</sub>O. — 3.100 mg Sbst.: 1.700 mg Cl.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 38.4, H 4.8, Cl 56.8. Gef. C 38.8, H 5.2, Cl 54.9.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.2671 g Sbst. in 17.53 g Benzol: Δ 0.639<sup>0</sup>.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 125. Gef. Mol.-Gew. 119.

1.3-Dichlor-1.2-dibrom-2-chlormethyl-propan (IV): Aus II und Brom in Chloroform. Sdp.<sub>10</sub> 140<sup>0</sup>; farb- und geruchloses Öl.

5.306 mg Sbst.: 2.940 mg CO<sub>2</sub>, 0.87 mg H<sub>2</sub>O. — 2.866 mg Sbst.: 2.381 mg Cl + Br.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 15.0, H 1.6, Cl + Br 83.5. Gef. C 15.1, H 1.8, Cl + Br 83.1.

3-Chlor-1.2-dibrom-2-chlormethyl-propan (V): Aus III und Brom in Chloroform. Sdp.<sub>10</sub> 115<sup>0</sup>; farbloses Öl, im Geruch schwach an Acetyltetrachlorid erinnernd.

5.549 mg Sbst.: 3.450 mg CO<sub>2</sub>, 1.12 mg H<sub>2</sub>O. — 2.958 mg Sbst.: 2.397 mg Cl + Br.

C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 16.8, H 2.1, Cl + Br 81.1. Gef. C 17.0, H 2.3, Cl + Br 81.0.

1.1.2.3-Tetrachlor-2-chlormethyl-propan (VI): Aus II, in Chloroform gelöst, und Chlorwasser bei längerem Durchschütteln. Sdp.<sub>12</sub> 99 — 101<sup>0</sup>; farbloses Öl, im Geruch an Tetrachlorkohlenstoff erinnernd.

4.186 mg Sbst.: 3.208 mg Cl. — C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>. Ber. Cl 77.0. Gef. Cl 76.6.

1.2.3-Trichlor-2-chlormethyl-propan (VII): Aus III, in Chloroform gelöst, und Chlorwasser beim Durchschütteln. Sdp.<sub>9</sub> 87<sup>0</sup>; farb- und geruchloses Öl.

3.843 mg Sbst.: 2.751 mg Cl. — C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. Cl 72.5. Gef. Cl 71.6.

### 3-Chlor-2-chlormethyl-propan (VIII).

a) Aus Verbindung II: 2 g Substanz werden in Alkohol gelöst und nach Zugabe eines 9 Monate alten Platinmohrs mit Wasserstoff geschüttelt. Aufgenommene Menge: 610 ccm (18<sup>0</sup>, 765 mm); ber. für 2 Mol.: 555 ccm. Die alkoholische Lösung wird im Exsiccator über Chlorcalcium verdunstet und der Rückstand destilliert. Sdp.<sub>10</sub> 45<sup>0</sup>; farb- und geruchloses Öl.

4.380 mg Sbst.: 6.025 mg CO<sub>2</sub>, 2.49 mg H<sub>2</sub>O. — 3.949 mg Sbst.: 2.192 mg Cl.

C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 37.8, H 6.3, Cl 55.9. Gef. C 37.5, H 6.3, Cl 55.5.

b) Aus Verbindung III: Herstellung analog a); aufgenommene Menge Wasserstoff (2 g Sbst.): 430 ccm (18°, 765 mm); ber. für 1 Mol.: 375 ccm. Sdp.<sub>10</sub> 44–45°.

4.217 mg Sbst.: 5.839 mg CO<sub>2</sub>, 2.43 mg H<sub>2</sub>O. — 3.800 mg Sbst.: 2.099 mg Cl.  
C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 37.8, H 6.3, Cl 55.9. Gef. C 37.6, H 6.4, Cl 55.3.

### 3-Chlormethylen-trimethylenoxyd (XI) und 3-Methylen-trimethylenoxyd (XII).

a) Aus 2-Nitro-3-chlor-2-chlormethyl-propanol-1 (IX) und Natrium-amalgam unter Verwendung eines möglichst langen, intensiv wirkenden Rückflußkühlers; anschließend werden die Umsetzungsprodukte aus dem Reaktionskolben mit abwärts gestelltem Kühler bei gewöhnlichem Druck in eine mit Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlte Vorlage destilliert. Die fraktionierte Destillation geschieht ebenfalls unter gewöhnlichem Druck.

Verbindung XI: Sdp.<sub>760</sub> 63–66°; farbloses, stechend riechendes Öl, das chloroformische Bromlösung entfärbt.

4.737 mg Sbst.: 8.043 mg CO<sub>2</sub>, 2.21 mg H<sub>2</sub>O. — 3.081 mg Sbst.: 1.016 mg Cl.  
C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>OCl. Ber. C 45.9, H 4.8, Cl 34.0. Gef. C 46.3, H 5.2, Cl 33.0.

Verbindung XII: Sdp.<sub>760</sub> 35–40°; farbloses, schwach stechend riechendes Öl, entfärbt ebenfalls chloroformische Bromlösung.

4.874 mg Sbst.: 12.110 mg CO<sub>2</sub>, 3.86 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 68.6, H 8.6. Gef. C 67.9, H 8.8.

b) Aus 3-Nitro-3-chlormethyl-trimethylenoxyd (X) und Natrium-amalgam unter Beachtung der gleichen Maßregeln wie unter a). Die Reaktionsprodukte haben die gleichen Siedepunkte wie die bei a) beschriebenen Flüssigkeiten.

### 2,5-Bis-brom-methyl-hexadien-1,5 (XIV), 1,3-Dibrom-2-brom-methyl-propen-1 (XVI) und 3-Brom-2-brommethyl-propen-1 (XVII).

Aus Tribrom-nitro-isobutan und Natrium-amalgam; Extraktion der Reaktionsmasse mit Äther.

Verbindung XIV: Sdp.<sub>9</sub> 140–143° unter geringer Zersetzung; schwach gelblich gefärbtes Öl.

5.310 mg Sbst.: 6.798 mg CO<sub>2</sub>, 2.20 mg H<sub>2</sub>O. — 4.761 mg Sbst.: 2.871 mg Br.  
C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 35.8, H 4.5, Br 59.7. Gef. C 34.9, H 4.6, Br 60.3.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.3626 g Sbst. in 17.22 g Benzol: Δ 0.422°.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Mol.-Gew. 268. Gef. Mol.-Gew. 249.

Verbindung XVI: Sdp.<sub>9</sub> 105–107°; farbloses, die Augen sehr stark reizendes Öl von pfeffer-artigem Geschmack.

4.558 mg Sbst.: 2.647 mg CO<sub>2</sub>, 0.79 mg H<sub>2</sub>O. — 2.235 mg Sbst.: 1.824 mg Br.  
C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 16.4, H 1.7, Br 81.9. Gef. C 15.8, H 1.9, Br 81.7.

Verbindung XVII: Sdp.<sub>9</sub> 70–72°; farbloses, die Augen reizendes Öl von pfeffer-artigem Geschmack.

5.028 mg Sbst.: 4.040 mg CO<sub>2</sub>, 1.32 mg H<sub>2</sub>O. — 2.991 mg Sbst.: 2.233 mg Br.  
C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 22.4, H 2.8, Br 74.8. Gef. C 21.9, H 2.9, Br 74.7.

## 1.2.5.6-Tetrabrom-2.5-bis-brommethyl-hexan (XV.).

Aus XIV und Brom in Chloroform; bei der Destillation zersetzt sich die Verbindung erheblich; beim Anreiben mit wäßrigem Methylalkohol erstarrt sie zu farb- und geruchlosen Krystallen vom Schmp. 115°.

3.175 mg Sbst.: 2.630 mg Br. —  $C_8H_{12}Br_6$ . Ber. Br 81.6. Gef. Br 82.9.

## 1.1.2.3-Tetrabrom-2-brommethyl-propan (XVIII).

Aus XVI und Brom in Chloroform. Sdp.<sub>9</sub> 185–190° unter geringer Zersetzung; farbloses Öl.

3.190 mg Sbst.: 2.794 mg Br. —  $C_4H_6Br_5$ . Ber. Br 88.2. Gef. Br 87.6.

## 1.2.3-Tribrom-2-brommethyl-propan (XIX).

Aus XVII und Brom in Chloroform. Sdp.<sub>9</sub> 143–145°; farbloses Öl.

3.310 mg Sbst.: 2.826 mg Br. —  $C_4H_6Br_4$ . Ber. Br 85.6. Gef. Br 85.4.

## Dibenzoyl-2.5-dimethylol-hexadien-1.5 (XXI) und Benzoyl-2-methyl-propen-1-ol-3 (XXIII).

Aus XX und Natrium-amalgam. Am besten stellt man den Versuch in einem Quarzkolben an. Das mit Äther ausgezogene, rohe Gemisch der beiden in der Überschrift genannten Substanzen scheidet bei längerem Stehen zunächst größere Mengen von Diphenyl aus; auch nach den ersten Destillationen setzen die Fraktionen immer noch etwas Diphenyl ab, das man zweckmäßig durch Zentrifugieren entfernt. Löst man die Reaktionsmasse, nachdem sie mit Äther extrahiert ist, in Wasser und säuert an, so erscheint in großen Massen die abgespaltene Benzoesäure.

Verbindung XXI: Sdp.<sub>9</sub> 220°; gelbes, geruchloses Öl.

5.231 mg Sbst.: 14.460 mg CO<sub>2</sub>, 2.87 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{22}H_{22}O_4$ . Ber. C 75.5, H 6.3. Gef. C 75.4, H 6.1.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn<sup>7)</sup>: 0.0288 g Sbst. in 0.2574 g Campher:  $\Delta$  15°.

$C_{22}H_{22}O_4$ . Ber. Mol.-Gew. 350. Gef. Mol.-Gew. 300.

Verbindung XXIII: Sdp.<sub>50</sub> 120°; gelbes, geruchloses Öl, entfärbt schnell chloroformische Bromlösung.

5.303 mg Sbst.: 14.680 mg CO<sub>2</sub>, 3.21 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{11}H_{12}O_2$ . Ber. C 75.0, H 6.8. Gef. C 75.5, H 6.7.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 0.0039 g Sbst. in 0.1753 g Campher:  $\Delta$  6°.

$C_{11}H_{12}O_2$ . Ber. Mol.-Gew. 176. Gef. Mol.-Gew. 148.

## Dibenzoyl-1.2.5.6-tetrabrom-2.5-bis-methylol-hexan (XXII).

Aus XXI und Brom in Chloroform. Die Substanz ist ein farbloser Sirup, der nicht krystallisiert und bei der Destillation im Vakuum vollkommen zersetzt wird. Zur Analyse wurde das Produkt mehrfach aus alkoholischer Lösung mit wenig Wasser ausgefällt, durch Zentrifugieren jedesmal von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und durch Ausbreiten in dünner Schicht im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

3.401 mg Sbst.: 1.642 mg Br. —  $C_{22}H_{22}O_4Br_4$ . Ber. Br 47.7. Gef. Br 48.3.

<sup>7)</sup> B. 60, 474 [1927].