

scheidung nicht ausreichend, ja nicht einmal förderlich ansehe, bedarf nach dem Vorstehenden um so weniger einer besonderen Begründung, als die Verfasser den naheliegenden Versuch unterlassen haben, die Identität des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  mit ihrem synthetischen Produkt  $C_{17}H_{14}$  durch Überführung des letzteren in die von uns dargestellte und durch zahlreiche Analysen belegte, charakteristische Verbindung  $C_{18}H_{13}O_2N^{23}$  sicherzustellen.

Ich bin, wie ich bereits kürzlich erwähnt habe, mit der Erforschung des Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{16}$  beschäftigt. Sie ist mühsam und zeitraubend, weil die Gewinnung größerer Mengen des möglichst reinen Kohlenwasserstoffs mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist. Ich bitte nochmals darum, mir die Vollendung dieser Untersuchung zu überlassen.

### 239. Hans Kleinfeller und Hans Stahmer: Abspaltung der Nitrogruppe aus tertiären Nitroverbindungen (III. Mittel. 1)).

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

(Eingegangen am 8. Juli 1933.)

In den früheren Mitteilungen<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, daß Derivate des Nitro-isobutylglycerins (I) Spaltungen unter Eliminierung der Nitrogruppe erleiden können, welche sich der länger bekannten Spaltung des Stammkörpers unter Austritt von Formaldehyd<sup>3)</sup> zur Seite stellen; so kann z. B. das Trichlor-nitro-isobutan (II) bei der Einwirkung von Natrium bzw. Natrium-amalgam in zwei ungesättigte Halogenide (III und IV) übergehen. Einen von diesem einfachen Schema abweichenden Verlauf schien die Reaktion der gleichen Substanz mit Alkalihydroxyden zu nehmen; zwar wird auch hier salpetrige Säure aus dem Molekül herausgenommen, doch deutete die Summenformel des Reaktionsproduktes,  $C_8H_{13}O_3Cl$ , auf den Zusammenschluß zweier, nach partieller Verseifung übrig bleibender Reste. Diese Auffassung ist falsch und damit die früher angegebene provisorische Strukturformel hinfällig. Es handelt sich vielmehr bei der fraglichen Substanz, deren richtiggestellte Summenformel  $C_8H_{15}O_2Cl$  lautet, um den Diäthyläther (V) eines ungesättigten chlorierten Diols, dessen zufällige Übereinstimmung in der Anzahl seiner Kohlenstoffatome mit derjenigen zweier Moleküle der Ausgangssubstanz ein „bimolekulares“ Reaktionsprodukt vorgetäuscht hatte. Die Entstehung des Äthers V ist auf den aus Löslichkeits-Gründen dem Reaktionsgemisch zugefügten Alkohol, welcher eine Verätherung des zu erwartenden Diols,  $Cl.CH:C(CH_2.OH)_2$ , bewirkt, zurückzuführen bzw. auf eine Kondensation des als Zwischenprodukt anzunehmenden Chlorids III mit dem in der Reaktionslösung im Gleichgewicht mit Alkohol und Kaliumhydroxyd befindlichen Äthylat.

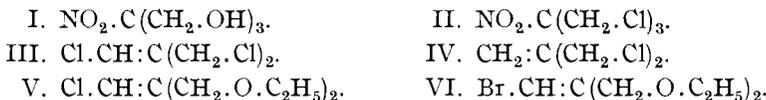
<sup>23)</sup> A. 459, 18 [1927].

<sup>1)</sup> vergl. die Inaug.-Dissertat. von H. Stahmer, Kiel, 1933.

<sup>2)</sup> B. 62, 1582, 1590 [1929].

<sup>3)</sup> E. Schmidt u. R. Wilkendorff, B. 52, 389 [1919].

Unterwirft man Tribrom-nitro-isobutan einer gleichartigen Umsetzung, so wird das dem chlorhaltigen Produkt V analog zusammengesetzte Bromid VI erhalten.



In beiden Halogeniden ist das Halogenatom ungemein fest gebunden, so daß es nicht gelingt, mit Silberacetat, Silberbenzoat, Aluminium-amalgam, Natrium-malonester, Grignard-Lösungen u. dergl. eine Reaktion herbeizuführen. Oxydationen verlaufen in sehr unübersichtlicher Weise. Die Doppelbindung ist durch Halogen-Anlagerung nicht eindeutig nachweisbar, da die Halogenierungen einen weiter unten darzulegenden komplizierten Verlauf nehmen. Während die Dehalogenierung zur Substanz VII führt, findet bei der Hydrierung nicht nur Ersatz von Halogen durch Wasserstoff und Anlagerung von Wasserstoff an die Doppelbindung, sondern außerdem Spaltung der Äther-Bindungen statt. Hierbei ist sowohl Äthan als Isobutan zu erwarten, und unter Berücksichtigung der frei werdenden Gasvolumina errechnet sich für die verschiedenen Spaltungsmöglichkeiten (wobei sowohl vollständige als auch partielle Spaltungen zu berücksichtigen sind) ein zu beobachtender Wasserstoff-Verbrauch von 2 bzw. 3 Mol. In der Tat besitzt das bei der Hydrierung frei werdende Gas, nachdem es vom Wasserstoff abgetrennt ist, ein Durchschnitts-Molekulargewicht von 33, setzt sich also aus 8 Tln. Äthan und 1 Tl. Isobutan zusammen; der beobachtete Wasserstoff-Verbrauch beträgt  $2\frac{3}{4}$  Mol. Damit ist die Doppelbindung der Substanzen V und VI nachgewiesen, denn der bei gesättigter Natur der genannten Stoffe in Frage kommende, höchstmögliche Wert wird um  $\frac{3}{4}$  Mol. überschritten.

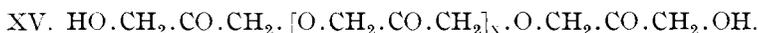
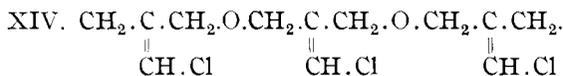
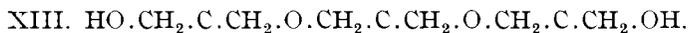
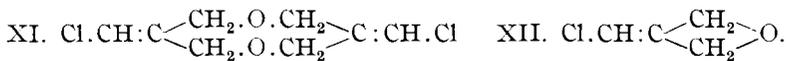
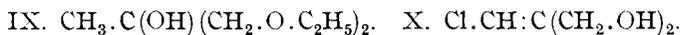
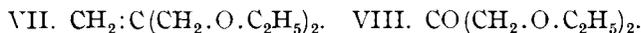
Die Struktur der Substanzen V und VI wird im übrigen durch die Äthoxyl-Bestimmung erhärtet, ferner dadurch, daß bei der neuerdings angegebenen Einwirkung von 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid<sup>4)</sup> 3,5-Dinitro-benzoesäure-äthylester erhalten wird. Weiterhin ist die Beobachtung anzuführen, daß der Äther V glatt gebildet wird, wenn man ein Gemisch von Trichlor-nitro-isobutan mit trockenem Natrium-äthylat erhitzt:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{Cl})_3 + 3 \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{NaNO}_2 + 2 \text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{Cl} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Endlich gelingt der Aufbau des dehalogenierten Äthers VII aus  $\alpha, \alpha'$ -Diäthoxy-aceton (VIII) über das durch Umsetzung mit Methyl-magnesiumjodid erhaltene Carbinol IX. Zur Identifizierung des hieraus gewonnenen Dehydratisierungsproduktes mit dem Stoff VII ist die Überführung in das kristallisierte Bromid XIX geeignet, das auch bei der unten angeführten Bromierung von VI entsteht.

Ebensosehr beweisend für die Struktur der Diäthyläther V und VI, wie von präparativem Interesse ist schließlich der Befund, daß aus den Trihalogen-nitro-isobutanen mit Hilfe von Alkalihydroxyden bei Ausschluß von Äthylalkohol die den Äthern zugrunde liegenden Dirole selbst erhalten werden, z. B. aus der Verbindung II der im Hochvakuum (0.2 mm) bei  $102-105^0$  unzersetzt destillierende Alkohol X, der durch ein

<sup>4)</sup> H. W. Underwood jr., O. L. Baril u. G. C. Toone, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4087 [1930].

Bis-[3,5-dinitro-benzoat] charakterisierbar ist. Zwar erfolgt der Angriff wäßriger Alkalien auf das in Wasser unlösliche Trichlor-nitro-isobutan nur sehr langsam; bei genügender Reaktions-Dauer verwandelt sich jedoch das krystalline Ausgangsmaterial vollkommen in ein öliges Umsetzungsprodukt; dieses enthält neben dem flüssigen Alkohol X ein krystallisiertes dimeres Anhydrid XI. Die Bildung dieses Stoffes könnte auf eine Dimerisierung des in der II. Mitteilung beschriebenen monomeren Anhydrids XII zurückgeführt werden; demgemäß wären auch andere Konstitutionen als die hier für XI angegebene unter Berücksichtigung der die Dimerisierung bewirkenden Struktur-elemente, der in Verbindung XII enthaltenen Doppelbindung und des Propylenoxyd-Ringes, zu erwägen. Das Anhydrid XII besitzt jedoch keinerlei Neigung zur Dimerisierung; die Entstehung der Substanz XI ist vielmehr als Analogie-Fall zur Bildung des Äthers V aufzufassen und daraus eine auffallende Neigung des Trichlorids III zur Äther-Bildung abzuleiten. Beweisen läßt sich die Struktur der Verbindung XI durch die Hydrierung, bei welcher Dehalogenierung, Absättigung der Doppelbindungen und Äther-Spaltung stattfindet und 6 Mole Wasserstoff erfordert werden, eine Menge, die den Bedarf aller übrigen Konstitutions-Möglichkeiten um 1 bzw. 2 Mole übertrifft.

Von Interesse war die Frage, wie sich der Alkohol X bei der direkten Wasser-Abspaltung verhält. Weder das monomolekulare Anhydrid XII, noch der bimolekulare Äther XI werden hierbei gebildet, sondern trimere Verbindungen, denen die Konstitutionen XIII und XIV zuzuschreiben sind. Wird als wasser-entziehendes Mittel Schwefelsäure verwandt, so verrät die Entwicklung von Schwefeldioxyd eine gleichzeitige Oxydation. Der auf diesen Vorgang zurückzuführende Stoff, der von den Anhydriden infolge verschiedener Löslichkeit verhältnismäßig leicht abzutrennen ist, ist halogen-frei, schmilzt bei 160—165° und hat die Zusammensetzung  $[C_3H_4O_2]_x$ , könnte also identisch mit dem von O. Piloty<sup>5)</sup> beschriebenen polymeren Anhydrid des  $\alpha, \alpha'$ -Dioxy-acetons sein. Im vorliegenden Falle wäre seine Bildung auf die Oxydation polymer-homologer Körper mit dem Struktur-Prinzip der Verbindungen XIII und XIV zurückzuführen und seine Struktur nach XV zu formulieren.

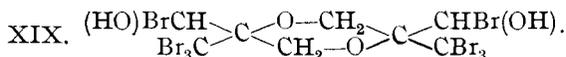
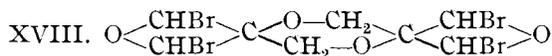
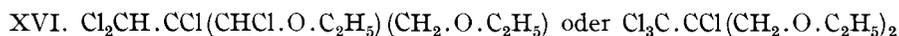


<sup>5)</sup> B. 30, 3166 [1898].

Bei den oben erwähnten Halogenierungen der Äther V und VI spielt sich eine durch die strukturelle Eigenart der Stoffe ausgelöste Folge mehrerer miteinander verknüpfter Reaktionen ab. Das Endprodukt ist daher nicht immer in eine unmittelbar erkennbare Beziehung zum Ausgangsstoff zu setzen, zumal wieder die Übereinstimmung der Anzahl der Kohlenstoffatome des Isobutan-Skeletts mit derjenigen der zunächst vorhandenen beiden Äthylgruppen die Erkennung des Reaktionsverlaufes erschwert.

Verhältnismäßig einfach geht die Chlorierung der Verbindung V vor sich; sie entspricht den ersten Reaktionsstufen der folgenden Halogenierungen: Halogen-Addition, Abspaltung von Halogenwasserstoff, abermalige Halogen-Addition an die neu gebildete Doppelbindung. Da die Abspaltung des Halogenwasserstoffs in zweierlei Weise erfolgen kann, ergeben sich für das Endprodukt  $C_8H_{14}O_2Cl_4$  die beiden unter XVI angeführten Struktur-Möglichkeiten.

Die Bromierung von Substanz V liefert zwei anders geartete Endprodukte, von welchen die flüssige Verbindung  $C_4H_6O_2ClBr_3$  (XVII) als Zwischenprodukt für die Entstehung der festen Substanz  $C_8H_8O_4Br_4$  (XVIII) anzuschreiben ist. Aus der Summenformel der ersten Verbindung ( $C_4!$ ) geht hervor, daß eine Spaltung des Ausgangsmaterials ( $C_8!$ ) stattgefunden hat, während die Weiterverwandlung nach XVIII ( $C_8!$ ) in einer Neu-verknüpfung zweier Moleküle besteht, der Gesamtvorgang danach als „Umätherung“ aufzufassen ist. Die ersten Phasen der Bildung des Halogenids XVII entsprechen den bei Substanz XVI angegebenen Vorgängen; am Zwischenkörper ( $C_8H_{14}O_2ClBr_3$ ), für den wiederum zwei Struktur-Möglichkeiten bestehen, vollzieht sich aber weiterhin die genannte Äther-Spaltung. Zwei Moleküle von Substanz XVII ergeben unter Austritt von 2 Molen Bromwasserstoff und 2 Molen Chlorwasserstoff den Körper XVIII, dessen Struktur unter Vorbehalt wiedergegeben wird.



Auch bei der Bromierung des Bromids VI findet Umätherung statt: im Reaktionsprodukt  $C_8H_8O_4Br_8$  (XIX) sind 2 Mol. eines Zwischenproduktes unter Halogenwasserstoff-Austritt vereinigt; die Umsetzung weicht insofern von der voranstehenden Halogenierung ab, als einerseits das anzunehmende Primärprodukt ein Halogenatom mehr enthält, als der zur Bildung von XVII bzw. XVIII führende Zwischenkörper, andererseits nach erfolgter Äther-Spaltung der Zusammenschluß zweier Moleküle nicht wie oben unter Austritt von 4, sondern von nur 2 Molen Halogenwasserstoff vor sich geht. Anknüpfend an das für Substanz XVIII formulierte Strukturbild ist der Verbindung die Konstitution XIX zuzusprechen.

**Beschreibung der Versuche.****1-Chlor-2-äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(I) (V).**

Die Darstellung größerer Mengen der Verbindung entspricht der früher gegebenen Vorschrift<sup>6)</sup>. Die Reaktions-Dauer zur Umsetzung von 40 g Trichlor-nitro-isobutan mit 52 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 200 ccm verdünntem Alkohol, beträgt mindestens 2 Stdn. Wenn die Abscheidung anorganischer Salze nicht mehr zunimmt, wird das Lösungsmittel möglichst vollständig im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mehrfach mit Äther ausgekocht. Das Rohprodukt wird einer langsamen Destillation im Vakuum (11 mm: 79—90°) unterworfen, wobei die Vorlage durch Kältemischung zu kühlen ist. Um die Substanz analysenrein zu gewinnen, ist die Destillation mehrfach zu wiederholen und schließlich die bei 81° (11 mm Druck) vollkommen konstant siedende Fraktion herauszufangen. Ausbeute: bis zu 70% d. Th.

Ohne Anwendung von Lösungsmitteln verfährt man zur Umwandlung des Trichlor-nitro-isobutans in Substanz V wie folgt: Man bringt 10 g des fein zerriebenen Ausgangsmaterials in einen zur Hälfte mit vollkommen trockenem und unter Feuchtigkeits-Ausschluß gepulvertem Natriumäthylat gefüllten Kolben von etwa 50 ccm Inhalt, mischt die festen Stoffe durch Schütteln möglichst innig und erhitzt die Masse im Ölbad langsam auf 160°. Das zunächst an den kälteren Teilen des Gefäßes sich niederschlagende Ausgangsmaterial wird durch Schmelzen auf das Äthylat zurückgebracht. Nach mehreren Stunden ist von der Substanz V nichts mehr wahrzunehmen und die Reaktion beendet. Extraktion mit Äther und Weiterverarbeitung wie oben angegeben.

4.471 mg Sbst.: 8.800 mg CO<sub>2</sub>, 3.35 mg H<sub>2</sub>O. — 4.025 mg Sbst.: 0.770 mg Cl.  
C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 53.8, H 8.5, Cl 19.9. Gef. C 53.7, H 8.4, Cl 19.1.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.1629 g Sbst. in 15.89 g Benzol: Δ = 0.300°.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. Mol.-Gew. 179. Gef. Mol.-Gew. 171.

Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel: 3.728 mg Sbst.: 12.135 mg AgJ.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 50.2. Gef. OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 62.3 (2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

In reinem Zustande ist das Chlorid V eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, schwach an Anis erinnerndem Geruch. Nach einigen Tagen tritt Verfärbung ein, die Flüssigkeit wird zunächst gelb und nach längerer Zeit schließlich braun. Gleichzeitig sammelt sich über der Flüssigkeit etwas Chlorwasserstoff an. Bei der Oxydation des Äthers V mit Kaliumpermanganat entweicht Chlor, und bei der Aufarbeitung wird Essigsäure erhalten. Oxydation mit Perhydrol oder mit Salpetersäure liefert Oxalsäure; Ozonisation führt zu einem mit wenig Krystallen durchsetzten Öl, in welchem Diäthoxy-aceton nicht nachgewiesen werden konnte.

Spaltung des Äthers V mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid: In einem Ölbad wird eine Mischung von 0.6 g Substanz, 0.2 g fein gepulvertem Zinkchlorid und 3.5 g Säurechlorid vorsichtig mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Bei 120° Badtemperatur setzt die Reaktion ein. Nach 1 Stde. schüttelt man die Reaktionsmasse in etwas Sodalösung und zerlegt das über-

<sup>6)</sup> B. 62, 1589 [1929].

schüssige Säurechlorid durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus dem getrockneten Niederschlag ist der 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester durch Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren. Der Schmelzpunkt des Roh-esters liegt bei 83°, steigt jedoch durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol auf 89°. Misch-Schmp. mit einem Vergleichs-Präparat: 89°. Da sich erhebliche Mengen des Äthers V bei der Reaktions-Temperatur zersetzen, beträgt die Ausbeute an Dinitro-benzoesäure-ester nur  $\frac{1}{4}$  der berechneten Menge.

Katalytische Hydrierung des Äthers V: Ansatz: 2.56 g Substanz in 50 ccm Alkohol, 0.028 g Platinoyd-Katalysator. Nach einer Induktionszeit von etwa  $\frac{5}{4}$  Stdn. beginnt eine rasche Aufnahme von Wasserstoff; nach 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. ist die Hälfte, nach weiteren 3 Stdn. sind  $\frac{3}{4}$  des gesamten Wasserstoffs aufgenommen; erst nach insgesamt 10 Stdn. kommt die Aufnahme zum Abschluß.

Gef. 965 ccm H<sub>2</sub> (20°, 750 mm). Ber. für 3H<sub>2</sub> 1060 ccm, für 2H<sub>2</sub> 710 ccm.

Zur Ermittlung des Molekulargewichtes des bei der Hydrierung entstandenen Gases wurde ein Teil des über der Reaktions-Flüssigkeit befindlichen Gasgemisches mit Hilfe eines im Hochvakuum luftleer gepumpten, mit Glashahn versehenen Kolbens abgezapft und in eine Hempelsche Bürette überführt. Die Absorption des Wasserstoffs bis zur Volumen-Konstanz geschah nach F. Hein und W. Daniel<sup>7)</sup> durch Silberpermanganat und versilbertes Kieselgel (Absorption des hierbei entstehenden Sauerstoffs durch alkalische Hydrosulfit-Lösung). Nach vollständiger Entfernung des Wasserstoffs wurde ein Teil des übrig gebliebenen Gases zur Dichte-Bestimmung entnommen.

45.7 ccm (20°, 763 mm), 22.97 ccm (21°, 758 mm), 32.6 ccm (21°, 768 mm): 0.061 g, 0.030 g, 0.0442 g. Gef. Mol.-Gew. 32.8, 32.5, 33.3.

Die Hydrierungs-Flüssigkeit wird durch Filtrieren vom Katalysator getrennt, der Alkohol bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung einer Fraktionier-Kolonne zum größten Teil abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach längerem Trocknen dampft man den Äther vorsichtig unter abermaliger Verwendung einer Fraktionier-Kolonne ab. Es hinterbleibt ein schwach pfeffer-artig riechendes Öl, welches heftig mit Phenylisocyanat reagiert. Es gelang jedoch nicht, einen Phenyl-carbaminsäure-ester in krystallisiertem Zustand zu erhalten.

#### 1-Brom-2-äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(I) (VI).

Man kocht 29 g Tribrom-nitro-isobutan (1 Mol.), gelöst in 150 ccm Alkohol, mit einer verdünnt-alkoholischen Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd (4 Mol.) 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wird abdestilliert, das im Rückstand befindliche Kaliumbromid durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht, das Reaktionsprodukt ausgeäthert und durch Destillation im Vakuum bei 11 mm Druck gereinigt. Hierbei fängt man zunächst den zwischen 87° und 100° übergehenden Anteil auf, welcher bei nochmaliger Destillation 7.5 g Flüssigkeit vom Sdp. 90—91° liefert. Das Bromid ist farblos und unterscheidet sich von dem Chlorid V äußerlich nur durch seine etwas schwerere Beweglichkeit. Es zersetzt sich bei längerem Stehen unter Dunkelfärbung in ganz ähnlicher Weise wie das Chlorid V.

5.183 mg Sbst.: 8.00 mg CO<sub>2</sub>, 3.03 mg H<sub>2</sub>O. — 3.698 mg Sbst.: 1.359 mg Br.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>Br. Ber. C 43.0, H 6.8, Br 35.8. Gef. C 42.1, H 6.5, Br 36.8.

<sup>7)</sup> Chem. Fabrik 4, 381 [1931].

## 2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(I) (VII).

In einer druckfesten Flasche werden 3.2 g der Verbindung V in 80 ccm Alkohol gelöst, mit 40 ccm 10-proz. alkoholischer Kalilauge versetzt und nach Hinzufügen von 4 g palladiertem Calciumcarbonat<sup>8)</sup> einige Stunden mit Wasserstoff bei einem Druck von 4 Atmosphären geschüttelt. Nach Abfiltrieren des Katalysators destilliert man den größten Teil des Alkohols unter Verwendung einer großen Fraktionier-Kolonne sehr langsam ab, da das Reaktionsprodukt leicht mit Alkohol-Dämpfen flüchtig ist. Der Rückstand wird mit der mehrfachen Menge Wasser versetzt, das abgeschiedene Öl ausgeäthert, die ätherische Lösung gut mit Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Auch für die Verdampfung des Äthers ist ein Fraktionier-Aufsatz notwendig. Die zurückbleibende Flüssigkeit siedet unter gewöhnlichem Druck bei 160°, ist farblos, leicht beweglich und besitzt ester-artigen Geruch.

5.200 mg Sbst.: 12.225 mg CO<sub>2</sub>, 5.230 mg H<sub>2</sub>O. — 4.215 mg Sbst.: 0.025 mg  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 66.7, H 11.7. Gef. C 64.1, H 11.3, Cl 0.6.

## 2-Oxy-2-methyl-propandiol-(1,3)-diäthyläther (IX).

Aus 4.5 g Magnesium und 26.8 g Jodmethyl in absol. Äther stellt man sich eine Lösung von Methyl-magnesiumjodid her und läßt in diese 7.3 g  $\alpha, \alpha'$ -Diäthoxy-aceton<sup>9)</sup>, in 20 ccm absol. Äther gelöst, tropfenweise einfließen. Die heftige Einwirkung erfordert gute Eiskühlung. Nach beendeter Zugabe der Keton-Lösung erhitzt man das Reaktions-Gemisch noch einige Stunden zum Sieden, trägt dann die gelb gefärbte ätherische Lösung und die darin befindliche, abgeschiedene, dunkle Masse in eis-gekühlte Salmiak-Lösung ein und isoliert nach erfolgter Zerlegung das Reaktionsprodukt durch mehrfaches Ausäthern. Das Carbinol wird im Vakuum (16 mm: 70—90°) von höher siedenden Begleitstoffen abgetrennt und durch 2-malige Destillation gereinigt. Die reine Substanz ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Geruch sowohl an Gaultheriaöl als an Campher erinnert. Die Ausbeute ist befriedigend. Sdp.<sub>14</sub> 71—74°.

4.938 mg Sbst.: 10.915 mg CO<sub>2</sub>, 4.950 mg H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 59.2, H 11.2. Gef. C 60.3, H 11.2.

Dehydratisierung der Verbindung IX: Man gibt das Carbinol in einen zu  $\frac{3}{4}$  seines Volumens mit gepulvertem Kaliumbisulfat gefüllten Claisen-Kolben. Nachdem das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen worden ist, erhitzt man die Masse sehr vorsichtig im Ölbad zunächst auf etwa 120—130° und hält diese Temperatur 1—2 Stdn. inne. Während dieser Zeit sammelt sich eine geringe Menge Flüssigkeit in der Vorlage an. Wird die Temperatur des Bades nunmehr auf 200° gesteigert, so destilliert 2-Äthoxymethyl-3-äthoxy-propen-(I) (VII) über. Zur Trennung von beigemengtem Wasser löst man das Destillat in wenig Chloroform, filtriert durch ein trocknes Filter, trocknet das Filtrat mit Magnesiumsulfat und läßt das Chloroform verdunsten.

Zur Überführung in das Bromid XIX wird Substanz VII in Chloroform-Lösung energisch bromiert. Die ersten Anteile des Halogens werden

<sup>8)</sup> M. Busch u. H. Stöve, B. 49, 1063 [1916].

<sup>9)</sup> Durch trockne Destillation von äthoxy-essigsäurem Calcium nach W. H. Gintl, Monatsh. Chem. 15, 804 [1894], dargestellt.

sobald unter Entfärbung aufgenommen, gleichzeitig entwickeln sich große Mengen Bromwasserstoff. Man kocht noch 45 Stdn. unter wiederholter Zugabe von Brom und dunstet dann das Lösungsmittel im Exsiccator über Natronkalk ab. Das nach mehrwöchigem Stehen mit Krystallen durchsetzte Öl wird mit viel Petroläther verrührt und geht dabei in Lösung, während die Krystalle zum großen Teil ungelöst bleiben. Reinigung durch mehrfaches Umlösen aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch; Schmp. 101°. Der Misch-Schmp. mit dem aus Substanz VI durch Bromierung entstehenden Stoff (s. unten) zeigte keine Depression.

1-Chlor-2-oxymethyl-3-oxy-propen-(I) (X) und dimeres Anhydrid dieses Diols (XI).

Unter Schütteln suspendiert man in einem geräumigen Kolben 10 g Trichlor-nitro-isobutan in einer Lösung von 11 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Wasser und erhitzt mehrere Stunden zum gelinden Sieden, wobei man das an den kälteren Teilen des Gefäßes sich niederschlagende Ausgangsmaterial durch kräftiges Schütteln immer wieder in die Reaktions-Flüssigkeit zurückbringt. Im Laufe des Kochens wird die Lösung immer dunkler und enthält schließlich die Reaktionsprodukte in feinen, braunen Tröpfchen suspendiert. Diese werden, nach Ansäuern des Gemisches mit verd. Salzsäure, ausgeäthert; man muß darauf achten, daß die ätherische Lösung durch sorgfältiges Waschen mit Bicarbonat-Lösung vollkommen von Säure befreit wird, da sonst beim Abdestillieren des Äthers eine spontane Zersetzung der Substanz unter Bildung dunkelbrauner, schmieriger Massen stattfindet. Das rohe Öl wird von den undestillierbaren Nebenprodukten im Hochvakuum abgetrennt und hierbei die Temperatur bis auf 150° gesteigert. Durch Abgießen des Öles vom erstarrtem Anteil des Destillats wird eine grobe Trennung der Verbindungen X und XI vorgenommen. Zur weiteren Trennung werden beide Stoffe mit Petroläther behandelt, in welchem der feste Körper sehr leicht löslich, das Öl dagegen nahezu unlöslich ist. Verbindung X wird weiterhin durch 3-malige Destillation im Hochvakuum gereinigt. Schwach gelb gefärbte, schwer bewegliche Flüssigkeit. Sdp.<sub>0.2</sub> 102—105°.

4.592 mg Sbst.: 6.460 mg CO<sub>2</sub>, 2.250 mg H<sub>2</sub>O. — 2.788 mg Sbst.: 0.815 mg Cl. — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.1883 g Sbst. in 15.14 g Benzol:  $\Delta = 0.381^{\circ}$ .

C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>Cl. Ber. C 39.2, H 5.8, Cl 28.9, Mol.-Gew. 122.5.

Gef. „ 38.4, „ 5.5, „ 29.2, „ 163.

Bis-3,5-dinitro-benzoat des Diols X: Aus 0.9 g Verbindung X in 1.1 g Pyridin und 3.4 g 3,5-Dinitro-benzoylchlorid in Chloroform. Gelbe Blättchen aus wenig Benzol; Schmp. 73—76°.

5.022 mg Sbst.: 7.875 mg CO<sub>2</sub>, 1.050 mg H<sub>2</sub>O. — 3.060 mg Sbst.: 0.293 ccm N (25.5°, 756 mm). — 3.547 mg Sbst.: 0.274 mg Cl. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 0.242 mg Sbst. in 3.710 mg Campher:  $\Delta = 5.0^{\circ}$ .

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Cl. Ber. C 42.2, H 2.2, N 11.3, Cl 6.9, Mol.-Gew. 511.

Gef. „ 42.7, „ 2.3, „ 10.9, „ 7.7, „ 521.

Verbindung XI kann aus 70-proz. Methylalkohol oder aus wenig Petroläther umkrystallisiert werden. Farblose, rechteckig begrenzte Platten; Schmp. 47—48°.

4.828 mg Sbst.: 8.055 mg CO<sub>2</sub>, 2.080 mg H<sub>2</sub>O. — 3.390 mg Sbst.: 1.126 mg Cl. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 0.300 mg Sbst. in 3.650 mg Campher:  $\Delta = 14.1^{\circ}$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 45.9, H 4.8, Cl 33.9, Mol.-Gew. 209.  
Gef. „ 45.5, „ 4.8, „ 33.2, „ 233.

Substanz XI ist in der Hitze in verd. Salzsäure löslich und krystallisiert beim Erkalten unverändert aus. Auch konz. Salzsäure ist ohne Einwirkung. Brom wird weder in der Kälte, noch bei längerem Erwärmen addiert. Verd. Salpetersäure greift die Verbindung nicht an, sehr heftige Einwirkung findet dagegen bei Anwendung von konz. Salpetersäure statt. Kocht man die Substanz längere Zeit mit einem Gemisch aus gleichen Teilen verd. und konz. Salpetersäure, bis beim Abkühlen keine ölige Abscheidung unveränderten Ausgangsmaterials mehr erfolgt, gießt in viel Wasser und äthert aus, so erhält man Mesoxalsäure.

Katalytische Hydrierung des dimeren Anhydrids XI: Die Reaktion wird in alkohol. Lösung mit Platindioxyd als Katalysator vorgenommen. Schüttelt man 1.02 g Substanz in Alkohol bei Gegenwart von 0.05 g Katalysator mit Wasserstoff, so setzt die Hydrierung nach einer Induktionszeit von 15 Min. mit großer Geschwindigkeit ein und ist nach 1 Stde. beendet.

Gef. 675 ccm H<sub>2</sub> (20<sup>o</sup>, 768 mm). Ber. für 6 H<sub>2</sub> 705 ccm, für 5 H<sub>2</sub> 590 ccm.

#### Trimere Anhydride XIII und XIV und Substanz XV.

Zu 1 Vol.-Teil des Diols X gibt man unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach 8 Vol.-Teile eines Gemisches aus gleichen Teilen verd. und konz. Schwefelsäure. Man erhält nach einiger Zeit zunächst eine homogene Lösung, die nach und nach dunkler wird und schließlich ein zähes Produkt abscheidet. Gleichzeitig beginnt ein lebhafter Strom von Schwefeldioxyd aus der Flüssigkeit zu entweichen. Wird die Reaktionsmasse nun in viel Wasser gegossen und kräftig verrührt, so verwandelt sich das schmierige Produkt in eine graue, pulverige Masse, die abgesaugt und auf Ton im Vakuum sorgfältig getrocknet wird. Sie ist zum größten Teil in Benzol löslich. Die ungelöst bleibenden Verunreinigungen sind für die weitere Verarbeitung nicht verwendbar. Ausgehend von der benzolischen Lösung ist die Trennung in die einzelnen Reaktionsprodukte durch mindestens 3-mal wiederholte fraktionierte Fällung vorzunehmen; Zusatz von Petroläther bewirkt Ausfällung der Substanzen XIV und XV; in Lösung bleibt die Verbindung XIII. Die Trennung der Stoffe XIV und XV gelingt mit Methylalkohol, in welchem XIV leicht, XV sehr schwer löslich ist.

Die Verbindung XIII bildet ein weißes Pulver, welches bereits bei 75–80<sup>o</sup> sich zu zersetzen beginnt.

3.559 mg Sbst.: 5.835 mg CO<sub>2</sub>, 1.610 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 43.6, H 5.1. Gef. C 44.6, H 5.0.

Die Verbindung XIV ist gelb gefärbt und schmilzt bei 125–130<sup>o</sup> unter starker Zersetzung.

4.840 mg Sbst.: 8.300 mg CO<sub>2</sub>, 2.260 mg H<sub>2</sub>O. — 9.609 mg Sbst.: 11.650 mg AgCl. — Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn: 0.0095 g Sbst. in 0.1127 g Campher:  $\Delta = 11^{\circ}$ .

C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>. Ber. C 46.0, H 4.8, Cl 33.8, Mol.-Gew. 313.5.  
Gef. „ 46.7, „ 5.2, „ 30.2, „ 306.

Substanz XV, ein braungelbes Pulver, schmilzt bei 160—165° unt. Zers.

4.072 mg Sbst.: 7.375 mg CO<sub>2</sub>, 1.870 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 50.0, H 5.6. Gef. C 49.4, H 5.4.

#### Tetrachlor-isobutandiol-diäthyläther (XVI).

Man erhitzt 5 g des Äthers V ohne Lösungsmittel mit 15 g Phosphor-pentachlorid 3 Stdn. unter Rückfluß im siedenden Wasserbade. Wenn die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, wird zur Zersetzung der Phosphorverbindungen die Reaktionsmasse in warmes Wasser gegossen und, da Wasserdampf-Destillation erfolglos ist, die wäßrige Flüssigkeit ausgeäthert. Das Rohöl wird durch Vakuum-Destillation (11 mm) zunächst in die Fraktionen 81—84°, 84—88°, 88—92° und 92—98° zerlegt. Durch erneute Destillation der Einzel-anteile, Vereinigung zusammengehörender Destillate und nochmalige Fraktionierung erhält man in größerer Menge eine unter 11 mm Druck bei 84—87° übergehende Flüssigkeit.

5.215 mg Sbst.: 6.200 mg CO<sub>2</sub>, 1.87 mg H<sub>2</sub>O. — 3.825 mg Sbst.: 2.00 mg Cl.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 33.8, H 5.0, Cl 50.0. Gef. C 32.4, H 4.0, Cl 52.3.

#### Monochlor-tribrom-isobutandiol (XVII) und Verbindung XVIII.

1.8 g der Substanz V werden im 4-fachen Volumen Chloroform gelöst, mit 2 g Brom versetzt und unter häufig erneuter Zugabe von Brom mehrere Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es entweicht massenhaft Bromwasserstoff, der im Laufe der Reaktion das gesamte Lösungsmittel fortführt. Ist die Entwicklung der Dämpfe zum Stillstand gekommen, unterwirft man die Reaktions-Flüssigkeit einer Destillation im Vakuum; es geht Wasser und wenig unverändertes Ausgangsmaterial über. Die Destillation wird im Hochvakuum fortgesetzt. Bei 0.2 mm geht innerhalb 80—110° der größte Teil über. In der Vorlage krystallisiert das Bromid XVIII in schweren Rhomben aus, während das Diol XVII ölig bleibt. Nach Vervollständigung der Krystallisation durch gute Kühlung trennt man ölige und feste Bestandteile auf mechanischem Wege.

Die Verbindung XVII wird erneut im Hochvakuum destilliert. Schwach gelb gefärbtes, fast geruchloses Öl von mittlerer Viscosität; Sdp.<sub>0.2</sub> 90°.

5.376 mg Sbst.: 2.960 mg CO<sub>2</sub>, 0.850 mg H<sub>2</sub>O. — 3.549 mg Sbst.: 2.581 mg Halogen. — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.7628 g Sbst. in 12.94 g Benzol: Δ = 0.815°.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>ClBr<sub>3</sub>. Ber. C 13.3, H 1.7, Halogen 76.0, Mol.-Gew. 361.5.

Gef. „ 15.0, „ 1.8, „ 72.8, „ 362.

Die Verbindung XVIII wird 2-mal aus viel Petroläther umgelöst. Schmp. 97°.

5.106 mg Sbst.: 3.825 mg CO<sub>2</sub>, 0.81 mg H<sub>2</sub>O. — 3.426 mg Sbst.: 2.181 mg Halogen.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 19.7, H 1.6, Halogen 65.6. Gef. C 20.4, H 1.8, Halogen 63.9.

#### Verbindung XIX.

Versetzt man eine Lösung von 2 g des Äthers VI in Chloroform mit einigen ccm Brom, so beginnt alsbald die Entwicklung von Bromwasserstoff. Durch 50-stdg. Erhitzen unter häufiger Ergänzung des Broms wird die Reaktion zu Ende geführt. Nach Abdunsten des Chloroforms hinterbleibt

ein öliger Rückstand, der beim Stehen im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk im Verlaufe einiger Monate nahezu vollständig krystallinisch erstarrt. Ölige Verunreinigungen lassen sich mit Petroläther ausziehen und die Krystalle selbst aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch umlösen. Dünne, farblose Stäbchen, die zu sternförmigen Aggregaten vereinigt sind; Schmp. 103°.

4.516 mg Sbst.: 2.00 mg CO<sub>2</sub>, 0.480 mg H<sub>2</sub>O. — 3.300 mg Sbst.: 2.589 mg Br. — Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann: 0.3586 g Sbst. in 11.21 g Benzol:  $\Delta = 0.231^{\circ}$ .

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Br<sub>8</sub>. Ber. C 11.9, H 1.0, Br 79.2, Mol.-Gew. 807.  
Gef. „ 12.1, „ 1.2, „ 78.5, „ 692.

## 240. Ernst Späth und Herbert Holzen: Über pflanzliche Fischgifte, V. Mittel.: Die Konstitution des Imperatorins (aus *Imperatoria Ostruthium*).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]  
(Eingegangen am 10. Juli 1933.)

Vor mehr als 100 Jahren beschrieb Osan<sup>1)</sup> einen Inhaltsstoff der Meisterwurz (*Imperatoria Ostruthium*), für den er den Namen *Imperatorin* wählte. Aus diesem rohen Drogen-Auszug wurden späterhin 5 wohldefinierte Bitterstoffe isoliert, die meist für Fische giftig sind: Oxy-peucedanin, Ostruthol, Osthol und Ostruthin, die von Herzog und Krohn aufgefunden wurden<sup>2)</sup>, und das von Merck<sup>3)</sup> entdeckte Osthin. Herzog und Krohn haben (l. c. S. 563) mit Recht den Vorschlag gemacht, den für das Osansche Stoffgemisch angewandten Namen „*Imperatorin*“ aus der Literatur zu streichen.

Wir haben, im Anschluß an unsere Untersuchungen über Peucedanin und Oreoselon<sup>4) 5)</sup>, die nach einem neuen Aufarbeitungs-Verfahren gewonnenen Fischgifte der Meisterwurz einer näheren Untersuchung unterzogen und die Konstitutionsformeln des Oxy-peucedanins<sup>6)</sup>, des Ostruthols<sup>7)</sup> und des Osthols<sup>8)</sup> feststellen können. Außerdem fanden wir einige bisher unbekanntes Verbindungen in dieser interessanten Droge. Die vorliegende Abhandlung behandelt die Konstitution eines neuen, bei 102° schmelzenden Inhaltsstoffes, für den wir den durch Herzog und Krohn freigemachten Namen *Imperatorin* verwenden wollen.

Unser *Imperatorin* bildete weiße, optisch inaktive Krystalle, die bei 102° schmolzen. Die Verbrennungs-Analyse ergab die Bruttoformel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Osan, Arch. Pharmaz. **37**, 346 [1831]; Pharmaz. Zentralbl. **1831**, 202.

<sup>2)</sup> J. Herzog u. D. Krohn, Arch. Pharmaz. **247**, 553 [1909].

<sup>3)</sup> E. Merck, Gesch.-Ber. **1895**, Jan. 8.

<sup>4)</sup> E. Späth, K. Klager u. C. Schlösser, B. **64**, 2203 [1931].

<sup>5)</sup> E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 749 [1933].

<sup>6)</sup> E. Späth u. K. Klager, B. **66**, 914 [1933].

<sup>7)</sup> E. Späth u. A. Christiani, s. die übernächste Abhandlung (S. 1150 ff.).

<sup>8)</sup> E. Späth u. O. Pesta, B. **66**, 754 [1933].