

Herstellung und Reaktionen von 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen

Von

Karl Klager*

Aus dem Forschungslaboratorium der Aerojet General Corp.,
Sacramento (Cal.) 95809

(Eingegangen am 30. September 1964)

Die Herstellung von 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen (IV) wurde verbessert. Eine neue Reaktion wurde gefunden beim Studium der Umsetzung von sauren Nitroverbindungen mit 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen oder einer Vorstufe, 1,3-Diacetoxy-2-nitro-propan (III). 1,1-Dinitroäthan reagierte in Gegenwart von Basen mit III oder IV und ergab 2,2,4,6,6-Pentanitro-heptan. Ein Mechanismus dieser Reaktion wird aufgestellt und ihre allgemeine Anwendbarkeit durch Herstellung von anderen Polynitroverbindungen veranschaulicht.

An improved procedure for the preparation of 2-nitro-3-acetoxy-1-propene was developed. A new reaction was discovered in studying the addition of acidic nitro compounds to 2-nitro-3-acetoxy-1-propene (IV) or its precursor 1,3-diacetoxy-2-propane (III). The addition of 1,1-dinitroethane to III or IV, in the presence of base gave 2,2,4,6,6-pentanitroheptane. A mechanism for this reaction was postulated and its generality shown by preparation of other polynitroalkanes.

Wie früher beschrieben¹, wurde 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen durch Zersetzung von *endo*-(1-Nitro-1-acetoxymethyl-äthylen)-anthracen nach der Methode von *Diels* und *Thiele* hergestellt. Eine neue und verbesserte Synthese dieser Verbindung erwies sich als wünschenswert wegen der interessanten Reaktionen, die diese ungesättigte Nitroverbindung eingeht. Das *aci*-Natrium-Salz von 2-Nitro-1,3-propandiol (I), hergestellt aus Nitromethan und Formaldehyd nach der Methode von *Henry*², wurde in guter Ausbeute in das 2-Nitro-1,3-propandiol (II) umgewandelt³.

* Herrn Prof. Dr. *H. Bretschneider* in Freundschaft gewidmet.

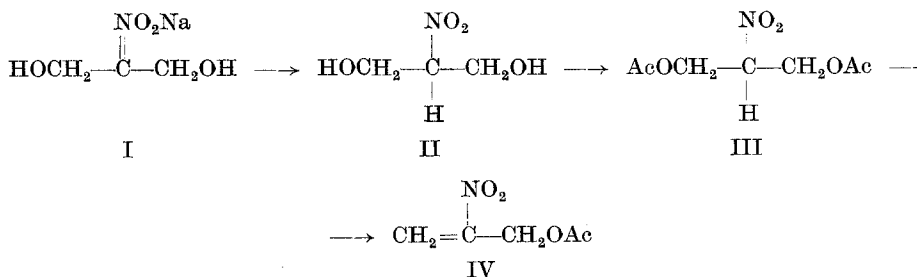
¹ *K. Klager*, *J. Org. Chem.* **20**, 650 (1955).

² *L. Henry*, *Bull. Soc. chim. France* [3] **13**, 999 (1895).

³ *N. Kornblum* und *G. E. Graham*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4041 (1951).

Acetylierung von II mittels Acetylchlorid ergab das Diacetat des 2-Nitro-1,3-propandiols (III), welches nach folgenden Methoden in das 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen umgewandelt wurde.

Die Umwandlung von III in das Produkt IV wurde anfänglich in mäßigen Ausbeuten durch einfache Destillation unter 100 mm Druck durchgeführt. Bessere Ausbeuten wurden nach der Methode von *Schwarz* und *Nelles*⁴ erhalten, wenn die Destillation in Gegenwart katalytischer Mengen von Natriumacetat durchgeführt wurde. Allerdings war die Reaktion schwer zu beherrschen, wenn größere Mengen Ester verwendet wurden. Als die beste Methode erwies sich die Spaltung des Acetats in der Dampfphase, wie sie von *Gold*⁵ zur Herstellung von Nitro-olefinen beschrieben wurde. Bei dieser Methode wurde eine Ausbeute von 73,3% der Theorie erzielt.



2-Nitro-3-acetoxy-1-propen ist bei Zimmertemperatur eine fast farblose Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur erstarrt und bei 14°C schmilzt. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, unlöslich in Wasser. Die reine Verbindung hält sich bei Temperaturen um 0°C lange Zeit, ohne daß Polymerisation eintritt. Eine Emulsion der Verbindung in Wasser jedoch polymerisiert schnell unter Wärmeentwicklung nach Zugabe geringer Mengen von Basen, wobei ein braunes halbfestes Polymerisat erhalten wird.

Die Anlagerung von *aci*-Salzen eines 1,1-Dinitroalkans nach *Michael* an ungesättigte Verbindungen wie Acrylnitril, Acrylester und Nitroolefine, ist bereits früher beschrieben worden^{1, 6, 7, 8}. Das Studium der Anlagerung acider Nitroalkane, speziell 1,1-Dinitroäthan, an IV erschien von Interesse, um neue aliphatische Polynitroverbindungen zu gewinnen. Entsprechend der Reaktionsfolge

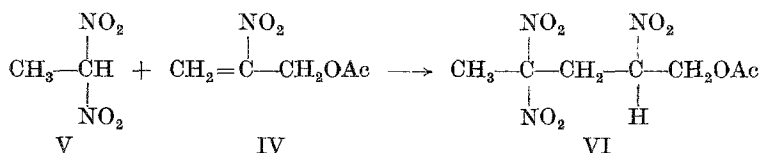
⁴ *Schwarz* und *Nelles*, U.S. Pat. 2 257 980 (1941).

⁵ *M. H. Gold*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2544 (1946).

⁶ *L. Herzog*, *M. H. Gold* und *R. D. Geckler*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 749 (1951).

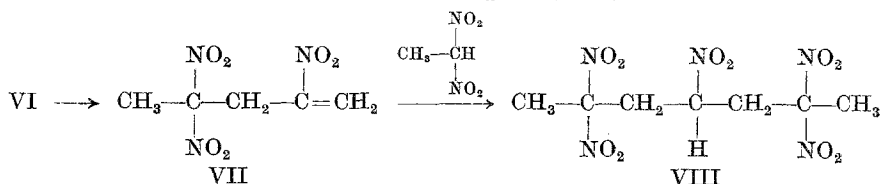
⁷ *H. Shechter* und *L. Zeldin*, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1276 (1951).

⁸ *K. Klager*, J. Org. Chem. **16**, 161 (1951).



würde man bei der Reaktion von 1,1-Dinitroäthan (V) mit IV 2,4,4-Trinitro-1-acetoxypentan erwarten. Die Elementaranalyse einer kristallisierten Verbindung, Schmp. 82°C, die als Reaktionsprodukt isoliert wurde, war jedoch nicht in Übereinstimmung mit der erwarteten Bruttoformel (C₇H₁₁N₃O₈), sondern entsprach der Formel C₇H₁₁N₅O₁₀. Die potentiometrische Titration der neuen Verbindung mit Alkali ergab die Anwesenheit eines sauren Wasserstoffatoms und ein Äquivalentgewicht von 311. Die neue Verbindung lieferte leicht ein kristallisiertes Kaliumsalz, das der Formel C₇H₁₀N₅O₁₀K entsprach. Auch konnte ein Bromderivat C₇H₁₀N₅O₁₀Br hergestellt werden. Auf Grund dieser analytischen Ergebnisse wurde der neuen Verbindung die Struktur des 2,2,4,6,6-Pentanitroheptans (VIII) zugewiesen.

Diese Reaktion kann so erklärt werden, daß zuerst die von Basen katalysierte Anlagerung eines Mols 1,1-Dinitroäthan an die aktivierte Doppelbindung unter Bildung von 2,4,4-Trinitro-1-acetoxy-1-pentan (VI) vor sich geht. Dieses Zwischenprodukt, das ein aktives Wasserstoffatom in der β-Position enthält, verliert im alkalischen Medium ein Mol Essigsäure und ergibt 2,4,4-Trinitro-1-penten (VII). Dieses reaktionsfähige Nitro-olefin lagert nun ein zweites Mol 1,1-Dinitroäthan an und ergibt schließlich 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan (VIII).



Die Verbindungen VI und VII sind Zwischenprodukte, die nicht isoliert werden konnten. Dieser oben beschriebene Mechanismus ist in guter Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die besten Ausbeuten erhalten wurden, wenn 2 Mole 1,1-Dinitroäthan mit einem Mol 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen zur Reaktion gebracht wurden. Das Bromderivat und die Herstellung des Kaliumsalzes sind entsprechend der Strukturformel zu erwarten; sie haben somit die Formeln IX und X.

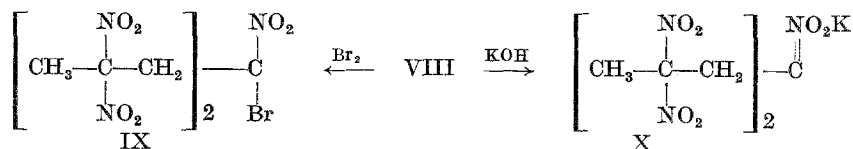


Tabelle 1. *Michael-*

Nitroalkan	Produkt	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ -\text{C} \\ \\ 2 \text{ H} \end{array}$	11,4	124—126
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ -\text{C} \\ \\ 2 \text{ H} \end{array}$	43,1	81—82
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ -\text{C} \\ \\ 2 \text{ H} \end{array}$	50,7	91—92
$\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{CH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ n\text{-C}_3\text{H}_7-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ -\text{C} \\ \\ 2 \text{ H} \end{array}$	46,3	81—82
$\text{CH}_3\text{OCO}-(\text{CH}_2)_2-\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$	$\left[\text{CH}_3\text{OCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ \text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right] \begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \\ -\text{C} \\ \\ 2 \text{ H} \end{array}$	*	62—63

* Das rohe Kondensationsprodukt wurde durch Hydrolyse zur freien Säure gereinigt, aus der dann

Der Reaktionsmechanismus sollte erwarten lassen, daß die Verbindung III als Vorstufe von IV das gleiche Reaktionsprodukt ergeben müsse, wenn IV *in situ* gebildet wird. Diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt: VIII wurde in guter Ausbeute erhalten, wenn ein Mol von III mit zwei Molen V in Gegenwart einer Base zur Reaktion gebracht wurde. Da die beste Ausbeute bei der Herstellung von IV um 70% liegt, ist die Verwendung von III ohne Isolierung von IV vorzuziehen. Der Mechanismus dieser Reaktion macht es notwendig, daß ein aktives Wasserstoffatom an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein muß, das die Nitrogruppe trägt. Damit stimmt überein, daß alle Versuche scheiterten, das 1,3-Diacetoxy-2-nitro-2-methylpropan mit 1,1-Dinitroäthan in Reaktion zu bringen.

In gleicher Weise wurde die Reaktion von IV oder III mit anderen Nitroverbindungen durchgeführt: 2-Nitropropan ergab 2,4,6-Trinitro-2,6-dimethylheptan, 1,1-Dinitropropan wurde in das 3,3,5,7,7-Penta-

Additionsprodukte

Umkrist. aus	Formel	Ber.			Analysen, %		Gef.		
		C	H	N	OCH ₃	C	H	N	OCH ₃
70proz. HNO ₃	C ₉ H ₁₇ N ₃ O ₆	41,06	6,57			41,57	6,57		
70proz. HNO ₃	C ₇ H ₁₁ N ₅ O ₁₀	25,85	3,41	21,54		25,69	3,95	21,48	
70proz. HNO ₃	C ₉ H ₁₅ N ₅ O ₁₀	30,60	4,28			30,66	4,23		
70proz. HNO ₃	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ O ₁₀	34,65	5,02	18,37		34,74	4,92	17,83	
CH ₂ Cl ₂	C ₁₃ H ₁₉ N ₅ O ₁₄	33,27	4,08	14,92	13,23	33,40	4,18	14,75	13,23

der Ester in reiner Form hergestellt wurde.

nitro-nonan verwandelt, 1,1-Dinitrobutan ergab 4,4,6,8,8-Pentanitro-undecan und der Methylester der 4,4-Dinitrobuttersäure ergab den Dimethylester von 4,4,6,8,8-Pentanitro-undecan-1,11-dicarbonsäure. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Experimenteller Teil^{9, 10}

1. 2-Nitro-1,3-propandiol (II)

Eine Mischung von 1220 g (20 Mole) Nitromethan, 3240 g (40 Mole) 30proz. wäbr. Formaldehydlösung und 2760 cm³ Wasser wurde auf 0° C abgekühlt und unter starkem Rühren zunächst nur einige Tropfen einer Lösung von 920 g Natriumhydroxid (95%) in 2400 cm³ Wasser zugefügt. Die sofort

⁹ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

¹⁰ Mikroanalysen wurden in den Microanalytical Laboratories von Dr. A. Elek, 4763 W. Adams Blvd., Los Angeles (Cal.), durchgeführt.

einsetzende Reaktion bringt die Temp. auf 60° C. Die Mischung wurde auf 0° C abgekühlt und dann die NaOH-Lösung in einem solchen Tempo zugesetzt, daß die Temp. sich immer zwischen — 5 und + 5° C hielt, wobei stark von außen gekühlt wurde. Nach Zugabe der Lauge wurde für eine weitere Stunde gerührt. Dann wurde die Suspension des Na-Salzes mit 100 g Harnstoff versetzt und bei einer Temp. von 0 bis 5° C eine eiskalte Lösung von 980 g H₂SO₄ in 1960 cm³ Wasser langsam zutropfen gelassen. Das ausgeschiedene Natriumsulfat wurde abfiltriert und die wäßr. Lösung 3mal mit je 300 cm³ Essigester ausgeschüttelt. Die Essigesterlösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet und dann das Lösungsmittel abdestilliert. Ausb.: 1000 g rohes 2-Nitro-1,3-propandiol (49,7% d. Th.). Das Rohprodukt wurde mehrmals aus absol. Äther umkristallisiert, wobei sich aus der Ätherlösung die Kristalle bei Kühlung in einem Trockeneis—Aceton-Bad ausscheiden. Schmp. 58° C².

2. 1,3-Diacetoxypropan (III)

Zu einer Mischung von 50 g (0,41 Mol) 2-Nitro-1,3-propandiol und 225 cm³ CH₂Cl₂ wurden tropfenweise 90 cm³ Acetylchlorid zugefügt. Die Mischung wurde unter Rühren auf einem Wasserbad erhitzt. Nachdem alles Acetylchlorid zugesetzt war, wurde das Erhitzen und Rühren 2 Stdn. fortgesetzt und schließlich die Reaktionsmischung über Nacht stehen gelassen. Die flüchtigen Anteile wurden verdampft und der Rückstand im Vak. auf einem Wasserbade zum konstanten Gewicht gebracht. Ausb. 76 g (89,8 d. Th.). Das zurückbleibende Öl hatte einen Brechungsindex n_D^{22} 1,4416. 10 g dieses Öls wurden im Vak. destilliert, Sdp. 88° C unter 5×10^{-4} mm Druck. Ausb. 10 g, n_D^{22} 1,4413.

C₇H₁₁NO₆. Ber. C 40,98, H 5,41, N 6,83. Gef. C 40,92, H 5,54, N 6,68.

3. 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen (IV)

A. Durch Destillation unter 100 mm Druck. In einem Kugelrohr wurden 5 g rohes 1,3-Diacetoxy-2-nitropropan bei 100 mm Druck auf 130—140° C erhitzt. Unter leichter Zersetzung destillierte eine hellgelbe Flüssigkeit über. Nach nochmaliger Destillation bei 90° C unter 4 mm Druck wurde eine fast farblose Flüssigkeit (IV) gewonnen. n_D^{22} 1,4519. Schmp. 14° C.

C₅H₇NO₄. Ber. C 41,38, H 4,86, N 9,65. Gef. C 41,35, H 5,17, N 9,87.

B. Nach der Methode von Schwarz und Nelles⁴. Eine Mischung von 10 g (0,049 Mol) 1,3-Diacetoxy-2-nitropropan und 0,01 g Natriumacetat wurden unter 4 mm Druck auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit trat Zersetzung ein und eine Mischung von Essigsäure und 2-Nitro-3-acetoxypropan destillierte in eine Vorlage, die mit Trockeneis—Aceton gekühlt wurde. Ein brauner Rückstand verblieb im Destillationskolben. Nach nochmaliger Destillation wurden 2,5 g (35,4%) 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen erhalten, n_D^{22} 1,4522.

C. Nach der Methode von Gold⁵. Eine Glasröhre, 70 cm lang und 2 cm im Durchmesser, wurde zuerst mit 100 cm³ Porzellanstückchen gefüllt, anschließend mit 180 cm³ Rohphosphat (8 mesh), schließlich folgten nochmals 280 cm³ Porzellanstückchen. Am oberen Ende der Röhre war eine Stickstoffzuleitung und ein Tropftrichter angebracht. Die Glasröhre wurde in einem zylindrischen Ofen auf 180° C erhitzt. Das untere Ende der Glasröhre war über ein T-Stück mit einem Kolben verbunden, der mit Trockeneis—Aceton gekühlt wurde, und an eine Vakuumpumpe ange-

geschlossen war. Innerhalb von 90 Min. wurden 30 g 2-Nitro-1,3-diacetoxypropan unter einem Vakuum von 70 bis 100 mm langsam eintropfen gelassen. Die Dämpfe, die die Glasröhre verließen, wurden kondensiert und in Form von grünen Kristallen erhalten. Ausb. 24,5 g. Fraktionierung des Kondensates ergab 5,5 g Essigsäure, 5,1 g Ausgangsmaterial und 12,9 g (73,3% d. Th.) 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen, Schmp. 14° C.

4. 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan (VIII)

Folgende Methode wurde auch zur Darstellung aller anderen Polynitroalkane verwendet.

A. Zu einer Mischung von 0,2 g Calciumhydrid und 3 cm³ absol. Alkohol wurde eine Lösung von 2,4 g (0,02 Mol) 1,1-Dinitroäthan in 10 cm³ Dioxan zugefügt. Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhörte, wurde 1,6 g (0,011 Mol) 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen tropfenweise binnen etwa 30 Min. zugefügt. Ohne daß sich die Farbe der Reaktionsmischung veränderte, wurde Temperaturanstieg beobachtet und die Temperatur auf 15° C eingeregelt. Nach 3stdg. Rühren wurde die Mischung über Nacht stehen gelassen. Die gelbe Lösung wurde nun mit Äther verdünnt und die Ätherlösung mehrmals mit verd. HCl, dann mit Wasser ausgewaschen. Die Ätherlösung wurde eingedampft und 1,4 g (43,1% d. Th.) weiße Kristalle erhalten, welche nach einmaligem Umkristallisieren aus 70proz. HNO₃ in reiner Form erhalten wurden. Schmp. 81—82° C.

C₅H₁₁N₅O₁₀. Äquiv.-Gew. Ber. 325. Gef. 311.

B. Aus 1,3-Diacetoxy-2-nitropropan. Zu einer Lösung von 12 g (0,10 Mol) 1,1-Dinitroäthan in 100 cm³ 8proz. NaOH wurde eine Mischung von 11 g (0,54 Mol) Diacetoxy-nitropropan, 10 cm³ Methanol und 6 g Essigsäure innerhalb 30 Min. zugefügt, wobei die Temp. auf 30° C gehalten wurde. Die Mischung wurde 4 Stdn. bei 45° C gerührt und dann auf 10° C abgekühlt. Die erhaltenen Kristalle wurden filtriert und mit Wasser gewaschen. Die Rohausb. war 14,2 g. Nach 2maligem Umkristallisieren aus 70proz. HNO₃ wurden schneeweiße Kristalle erhalten, die bei 81—82° C schmolzen und in der Mischprobe mit dem unter A erhaltenen Produkt keine Depression ergaben.

5. 2,2,4,6,6-Pentanitro-4-brom-heptan (IX)

Eine Lösung von 2,24 g Natriummethylat wurde mit 50 cm³ Wasser verdünnt und unter gutem Rühren mit 2 g 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan gemischt, wobei sich eine orangefarbene Lösung bildete. Unter Kühlung wurde bei einer Temperatur von 0 bis 10° C tropfenweise Brom hinzugefügt, bis es nicht mehr absorbiert wurde. Der weiße kristalline Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die Kristalle wurden in Äther gelöst, die Ätherlösung über Na₂SO₄ getrocknet und der Äther verdampft. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Isopropyläther wurden weiße Kristalle erhalten, die bei 137—138° C schmolzen.

C₇H₁₀BrN₅O₁₀. Ber. Br 19,83, N 17,38. Gef. Br 20,12, N 17,63.

6. Aci-Kalium-Salz von 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan

1 g 2,2,4,6,6-Pentanitroheptan wurde in 10 cm³ Methanol auf dem Wasserbade gelöst, dann schnell mit Trockeneis—Aceton-Mischung abgekühlt und, ehe noch Kristallisation eintreten konnte, mit 5 cm³ 20proz. KOH versetzt. Die ursprünglich farblose wäbr. Lösung schlug auf Orange um; die entstandene

nen dunkelgelben Kristalle wurden abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen. Ausb. 0,82 g, Schmp. 110° C unter Zers. Äquivalentgewicht Ber. 363, Gef. 354 bei Titration mit 0,1*n*-HCl.

7. *Dimethylester der 4,4,6,8,8-Pentanitro-undecan-1,11-disäure*

Zu einer Lösung von 17,1 g Natriumsalz des 4,4-Dinitrobuttersäuremethylesters⁸ und 40 cm³ Wasser wurde eine Mischung von 6 g 2-Nitro-3-acetoxy-1-propen, 5 cm³ Methanol und 2,4 cm³ Essigsäure unter gutem Rühren innerhalb von 30 Min. zugefügt. Die Temp. wurde unter 30° C gehalten. Die Lösung, aus der sich ein Öl abschied, wurde weiter 5 Stdn. auf 40—45° C erhitzt, um die Umsetzung zu Ende zu bringen, und über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionsmischung wurde mit Äther extrahiert, die Ätherlösung 2mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurden 17,4 g eines Öls gewonnen.

Alle Versuche scheiterten, diesen Ester durch Kristallisation oder Destillation zu reinigen. Daher wurde der Ester hydrolysiert und über die gereinigte Säure in den Ester zurückverwandelt.

Der rohe Ester wurde auf dem Wasserbade mit einer Mischung von 85 cm³ 37,5proz. HCl und 85 cm³ Wasser 10 Stdn. lang erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt, die weißen Kristalle auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Äther und CH₂Cl₂ umkristallisiert. Ausb. 4,4 g Disäure, Schmp. 147° C (Zers.).

C₁₁H₁₅N₅O₁₅. Ber. C 29,94, H 3,42, N 15,87. Äquiv.-Gew. 151,8
Gef. C 30,61, H 3,46, N 16,42. Äquiv.-Gew. 151,8, 151,5

Eine Mischung von 1 g 4,4,6,8,8-Pentanitro-1,11-undecandisäure, 10 cm³ Methanol und einer katalyt. Menge konz. H₂SO₄ wurde 3 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Zimmertemp. abgekühlt, mit Äther verdünnt, die Ätherlösung 2mal mit Wasser, einmal mit Natriumbicarbonat-Lösung und wieder mit Wasser gewaschen. Dann wurde sie getrocknet, verdampft, und 1,1 g eines Öls erhalten, das auf Zusatz einiger Tropfen CH₂Cl₂ kristallisierte. Die Kristalle wurden mit Äther mehrmals behandelt und getrocknet. Schmp. 62—63° C.

Wir sind dem Office of Naval Research, USA, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zum Dank verpflichtet.