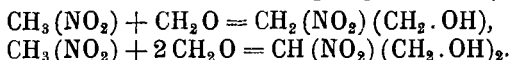


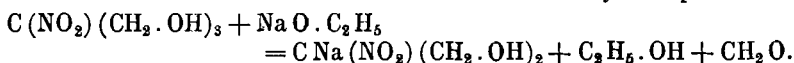
# **86. Rudolf Wilkendorf und Max Trénel: Zur Kenntnis aliphatischer Nitro-alkohole: Über den Abbau des Nitro-trimethylenglykols.**

(Eingegangen am 17. Januar 1922.)

L. Henry hat sich jahrelang vergeblich bemüht<sup>1)</sup>, nur 1 oder 2 Mol. Formaldehyd in das Nitro-methan-Molekül einzuführen, um den Nitro-äthylalkohol bzw. das 2-Nitro-propandiol-(1.3) zu erhalten:

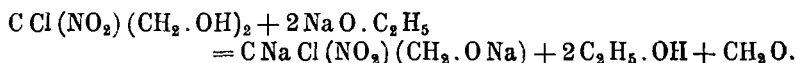


Das letztere von diesen beiden Zwischenprodukten darzustellen, ist Erich Schmidt und R. Wilkendorf<sup>2)</sup> gelungen, indem sie zuerst 3 Mol. Formaldehyd anlagerten — dadurch Nitro-isobutylglycerin erhielten — und dann durch Natrium-alkoholat 1 Mol. Formaldehyd abspalteten:

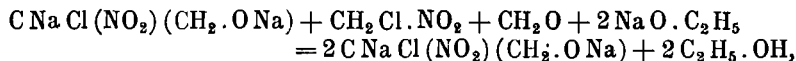


Dagegen ist es bisher nicht geglückt, durch weiteren Abbau des 2-Nitro-trimethylenglykols, d. h. durch Herausnahme des zweiten Formaldehyd-Moleküls, 2-Nitro-äthanol zu erhalten. Ersetzt man jedoch das Metall im Natrium-nitro-trimethylenglykol durch Chlor oder Brom, so sind die entstehenden Verbindungen — das 2-Brom-2-nitro-propandiol-(1.3)<sup>3)</sup> und das 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3)<sup>4)</sup> — des Abbaus zum Nitro-äthanol fähig.

Während die Abspaltung des ersten Formaldehyd-Moleküls aus dem Nitro-isobutylglycerin unter Eiskühlung verläuft, läßt sich das zweite Molekül Formaldehyd erst bei gelinder Erwärmung herausnehmen, außerdem sind zur völligen Abspaltung 2 Mol. Natrium erforderlich, so daß man folgenden Reaktionsverlauf annehmen muß:



Setzt man nun durch Ansäuern das 2-Chlor-2-nitro-äthanol in Freiheit, so kondensiert es sofort wieder den auf der Natrium-Verbindung niedergeschlagenen Paraformaldehyd unter Rückbildung des Ausgangsmaterials. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, den abgespaltenen Formaldehyd zu beseitigen, wofür Chlor-nitro-methan und Nitro-methan in Frage kamen. Chlor-nitro-methan hätte den Vorteil, daß die Natrium-Verbindung des Chlor-nitro-äthanolis ohne Nebenprodukt in doppelter Ausbeute entstände:



weil Natrium-chlor-nitro-methan den abgespaltenen Formaldehyd ebenfalls zu der Natrium-Verbindung des Chlor-nitro-äthanolis bindet. Da jedoch Chlor-nitro-methan in größerer Menge nicht leicht zugänglich ist, verwandten wir Nitro-methan, um den abgespaltenen Formaldehyd zu beseitigen.

Beim Arbeiten in stark alkalischem Medium findet die Beseitigung des störenden Formaldehyds unter Bildung von Natrium-nitro-trimethylen-

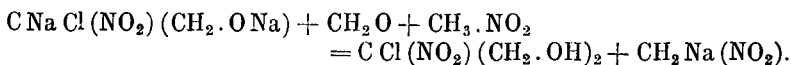
<sup>1)</sup> C. r. 121, 211 [1895]; C. 1895, II 525; Bl. [3] 13, 1000 [1895]; B. 30, 2207 [1897].

<sup>2)</sup> B. 52, 393 [1919]. <sup>3)</sup> B. 52, 397 [1919].

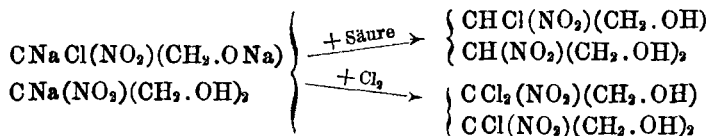
<sup>4)</sup> B. 55, 317 [1922].

glykol statt. Diese Erkenntnis erlaubte, die von E. Schmidt und R. Wilkendorf angegebene Darstellungsmethode für das Natrium-nitro-trimethylenglykol zu vereinfachen, indem man nur 2 Mol. Formaldehyd anstatt 3 Mol. auf Nitro-methan bei Gegenwart von 1 Mol. Natrium einwirken läßt. Außerdem bietet dieses Verfahren den Vorteil, daß das so gebildete Natrium-nitro-trimethylenglykol frei von Paraformaldehyd erhalten wird.

Erwärmt man dagegen das Aufspaltungsprodukt ohne Alkalizusatz in ätherischer Suspension mit Nitro-methan, so entsteht kein Nitro-isobutylglycerin, wie man erwarten müßte, sondern überraschenderweise 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3), das Ausgangsmaterial, im Sinne folgender Gleichung:



Da das gebildete Nitro-methan-natrium auch seinerseits Formaldehyd addiert, entsteht daneben das Natriumsalz des 2-Nitro-trimethylenglykols. Aus dem abgesaugten Reaktionsgemisch entstehen somit beim Ansäuern 2-Chlor-2-nitro-äthanol neben 2-Nitro-trimethylenglykol bzw. beim Chlorieren 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanol neben 2-Chlor-2-nitro-trimethylenglykol:



Nach der Beseitigung des Formaldehyds läßt sich das Chlor-nitro-äthanol in guten Ausbeuten durch organische Säuren in Freiheit setzen, entweder in ätherischer Lösung durch Oxalsäure oder Salicylsäure oder in wäßriger durch Essigsäure.

Es ist nun nicht erforderlich, die Natrium-Verbindung zu isolieren, sondern man kann in demselben Gefäß — am einfachsten und billigsten mit wäßriger Natronlauge — den Formaldehyd abspalten, durch Nitro-methan binden und das Gemisch der Natrium-Verbindungen (Natrium-chlor-nitro-äthanol + Natrium-nitro-trimethylenglykol) mit Essigsäure umsetzen.

Die Trennung des 2-Chlor-2-nitro-äthanol vom 2-Nitro-trimethylenglykol erfolgt am besten durch Wasserdampf-Destillation; die so dargestellte Verbindung ist rein und siedet 2° höher, als die in ätherischer Lösung gewonnene. Das Monochlor-nitro-äthanol ist in guten Ausbeuten (70—80% der Theorie) darstellbar und besitzt eine große Anlagerungsfähigkeit für höhere Aldehyde. Die Anwendung dieser bequem erhältlichen Verbindung bietet die Möglichkeit zur Darstellung bisher unbekannter zweiwertiger Chlor-nitro-alkohole, die sich in die entsprechenden Nitro- bzw. Amino-glykole überführen lassen. Dieses Arbeitsgebiet behalten wir uns vor.

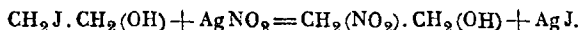
Chloriert man die in Äther suspendierte Na-Verbindung des Chlor-nitro-äthanol, so erhält man — allerdings nur in Ausbeuten von 25—37% — neben Tränen erregenden Nebenprodukten das 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanol, das sich, ebenso wie die Monochlorverbindung, in das Acetyl-derivat überführen läßt, wodurch die Hydroxylgruppe in beiden Fällen festgelegt wurde.

Beide Alkohole sind in Wasser löslich, das Dichlor-nitro-äthanol schwerer als die Monochlorverbindung und flüchtig mit Alkohol- und Wasserdämpfen. Sie unterscheiden sich deutlich in ihrem Verhalten zu alkoholischem Alkali: Das Monochlor-nitro-äthanol bildet ein in Alkohol unlösliches Natriumsalz, während sich beim Dichlor-nitro-äthanol eine lachsfarbene Verbindung abscheidet, die — selbst bei sorgfältiger Kühlung — spontan unter starker Wärmeentwicklung zerfällt. Die Acetylerster beider Alkohole sind wasserunlöslich, ihr charakteristischer Geruch erinnert an Senf.

Die entsprechenden Bromverbindungen lassen sich auf demselben Wege darstellen, indem man vom 2-Brom-2-nitro-propandiol-(1.3) ausgeht. Der abgespaltene Formaldehyd wurde in diesem Falle durch das leichter erhältliche Brom-nitro-methan gebunden, so daß die doppelte Menge von Natrium-brom-nitro-äthanol erhalten werden konnte. Das durch Abbau gewonnene 2-Brom-2-nitro-äthanol zeigt denselben Siedepunkt, den Maaß<sup>5)</sup> angibt, der es synthetisch aus Brom-nitro-methan und Formaldehyd erhalten hat. Als Analogie dazu stellten wir das 2-Chlor-2-nitro-äthanol aus Chlor-nitro-methan und Formaldehyd her und erhielten wenig Monochlor-nitro-äthanol neben überwiegenden Mengen von 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3). Aus der Natriumverbindung des Monobrom-nitro-äthanol läßt sich durch Bromieren die 2.2-Dibromverbindung gewinnen, welche die entsprechende Chlorverbindung noch an ätzender Wirkung übertrifft.

Das Mono-, wie das Dichlor-nitro-äthanol lassen sich leicht durch Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium als Katalysator und Pyridin zur Bindung des entstehenden Halogenwasserstoffs in 2-Nitro-äthanol überführen.

Letzteres war bisher allein zugänglich nach dem Verfahren von Demuth und V. Meyer<sup>6)</sup>, nach welchem Silbernitrit auf Glykol-jodhydrin im Sinne folgender Gleichung einwirkt:



Wieland und Sakellarius<sup>7)</sup> wiesen jedoch nach, daß das auf diesem Wege gewonnene Nitro-äthanol stets durch Glykol verunreinigt ist.

Bei der katalytischen Reduktion des Nitro-äthanol in Gegenwart von Oxalsäure bildet sich nicht 2-Amino-äthanol, sondern das 2-Hydroxylamino-äthanol-Oxalat, wie es gleichzeitig von E. Schmidt und Mitarbeitern<sup>8)</sup> beobachtet worden ist. Durch Umsetzung mit Bariumhydroxyd konnte das freie Hydroxylamino-äthanol nur als dickflüssiger Sirup erhalten werden, der starkes Reduktionsvermögen besitzt und sich beim längeren Aufbewahren unter Braunfärbung zersetzt.

Es gelang uns nicht, ausgehend vom 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanol, das letzte Formaldehyd-Molekül vom Nitro-methan abzuspalten. Behandelt man Dichlor-nitro-äthanol selbst unter sorgfältiger Kühlung (—10°) mit alkoholischem Alkali, so zerfällt die zunächst sich abscheidende lachsfarbene Verbindung spontan unter starker Erwärmung in Kochsalz, Natriumnitrit, Kohlenoxyd und Stickstoff. Das sich entwickelnde Kohlenoxyd bildet hierbei zum Teil mit dem Alkoholat Natriumformiat<sup>9)</sup>.

<sup>5)</sup> C. 1899, I 179; R. 17, 386.

<sup>6)</sup> A. 256, 28; vergl. auch L. Henry, Bull. Acad. roy. Belgique [3] 34, 517 [1897]; C. 1898, I 192.

<sup>7)</sup> B. 53, 207 [1920].

<sup>8)</sup> Über die katalytische Reduktion aliphatischer Nitroverbindungen, Dissertat. R. Kühn und H. Lutze, Berlin, August 1922.

<sup>9)</sup> Berthelot, C. r. 41, 955; A. 97, 125; Hagemann, B. 4, 877 [1871].

## Beschreibung der Versuche.

**Ausgangsmaterial:** 61 g Nitro-methan (1 Mol.) werden in 500 ccm Methylalkohol gelöst und 60 g (2 Mol.) Paraformaldehyd (J. D. Riedel) dazu gegeben. Unter Eiskühlung und Turbinieren läßt man aus einem Tropftrichter langsam eine Lösung von 26 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol dazutropfen. Die erste Phase der Reaktion — die Bildung des Nitro-isobutylglycerins — tritt bereits in der Kälte ein, Erhitzen ist nicht erforderlich. Die zweite Phase — die Abscheidung des Natrium-nitro-trimethylenglykols — beginnt nach wenigen Minuten. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht in Eis stehen, saugt auf einer Nutsche ab, und wäscht mit kaltem Methylalkohol nach.

Die Ausbeute beträgt nach dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure 205 g, entspr. 99% der Theorie. Die weitere Verarbeitung zum Chlor- bzw. Brom-nitro-trimethylenglykol erfolgt in der von E. Schmidt und R. Wilken-dorf angegebenen Weise.

### Natrium-2-chlor-2-nitro-äthanol.

62 g 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3) werden in 300 ccm Alkohol gelöst, mit einer Auflösung von 26 g Natrium in 500 ccm Alkohol versetzt und in einem Wasserbade von 35° vorsichtig auf 26° erwärmt. Da die Reaktion unter Wärmeentwicklung allein weitergeht, nimmt man das Reaktionsgefäß bei beginnender Trübung seines Inhalts aus dem Heizbad. Bei sorgfältigem Einhalten dieser Temperatur scheidet sich die Natrium-Verbindung des Chlor-nitro-äthanol's rein weiß aus. Man läßt zur Vervollständigung der Abscheidung 4 Stdn. in Eis stehen, saugt ab und wäscht auf der Nutsche sorgfältig mit kaltem Alkohol, dann mit Äther aus. Die Natrium-Verbindung reduziert infolge ihres Gehalts an Formaldehyd Fehlingsche Lösung.

Um den die weitere Umsetzung störenden Formaldehyd zu beseitigen, wird die alkalisch reagierende Verbindung in 250 ccm Äther suspendiert und am Rückflußkühler mit 12 g Nitro-methan im Wasserbad von 55° 1 Stde. erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Natriumverbindung abgesaugt, sie zeigt jetzt kein Reduktionsvermögen mehr.

Sowohl die rohe — infolge ihres Gehalts an Formaldehyd — als auch die mit Nitro-methan behandelte Natrium-Verbindung ergibt keine stimmenden Analysenzahlen. Aus dem Filtrat krystallisieren nach Absieden des Äthers schöne lange Nadeln, die sich — aus einer Mischung von 70% Essigester und 30% Chloroform umkrystallisiert — nach dem Misch-Schmelzpunkt als 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3) erweisen.

Durch einen Testversuch wurde die letzte Beobachtung, daß Nitro-methan in der Wärme das Natrium-chlor-nitro-äthanol angreift und mit Formaldehyd das Ausgangsmaterial (Chlor-nitro-propandiol) zurückbildet, bestätigt. Zu diesem Versuch wurde reines Natrium-chlor-nitro-äthanol verwandt, welches aus reinem Chlor-nitro-äthanol hergestellt war. 3 g der so hergestellten Natrium-Verbindung werden in 20 ccm Äther suspendiert und 3 Stdn. mit 0.15 g Paraformaldehyd und 0.3 g Nitro-methan im Wasserbad von 55° unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen des Filtrats hinterbleiben die schönen, typischen Krystallgruppen des Chlor-nitro-trimethylenglykols, dessen Identität durch das Bestimmen des Misch-Schmelzpunktes festgestellt wurde.

Um die analysenreine Natrium-Verbindung,  $\text{C Cl Na}(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{O Na}) + 2 \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ , zu gewinnen, wurde mit Methylat abgebaut und die in Methylalkohol lösliche Verbindung durch Äther ausgefällt. Die im Exsiccator getrocknete, stark alkalisch reagierende Substanz erweist sich bei der Prüfung mit Fehlingscher Lösung als frei von Formaldehyd, sie

verpufft sehr lebhaft in der Flamme und wird durch konz. Schwefelsäure — in manchen Fällen schon durch verd. Säure — unter Flammen-Erscheinung und Kohle-Abscheidung zersetzt. Bei starkem Reiben im Porzellan-Mörser verknistert sie unter Braunfärbung. Sie ist sehr hygroskopisch und färbt sich an der Luft schnell gelb bis braun. Sie zeigt ferner die für die Salze der Nitroparaffine charakteristischen Farbenreaktionen von Konowalow<sup>10)</sup> und Hantzsch<sup>11)</sup>; die wäßrige Lösung färbt sich, mit Eisenchlorid versetzt, stark rotbraun, und die in Salzsäure-haltigem Äther suspendierte Verbindung nimmt himmelblaue Färbung an. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, sehr schwer löslich in Äthylalkohol und unlöslich in Äther. Infolge ihrer großen Empfindlichkeit gegen Temperatur-Erhöhungen gelingt es nicht, sie umzukristallisieren.

Zur Analyse wurde die Natriumverbindung mit viel Kaliumbichromat gemischt und sehr vorsichtig im langen Schiffchen verbrannt.

0.0818 g Subst.: 4.4 ccm N (14°, 761 mm Hg). — 0.1060 g Subst.: 0.0647 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>N Cl Na<sub>2</sub> + 2 CH<sub>3</sub>.OH. Ber. N 6.00, Na 19.70.

Gef. » 6.33, » 19.76.

Der Gehalt an Natrium wie an Stickstoff weist auf ein Natriumsalz hin, das gleichzeitig ein Natriumalkoholat darstellt und mit 2 Mol. Krystallalkohol krystallisiert<sup>12)</sup>. Es gelang nicht, mit dieser Zusammensetzung oder auch nur untereinander übereinstimmende Kohlenstoff-Wasserstoff-Werte zu erhalten. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz gegen Temperatur-Erhöhung war auch eine direkte Bestimmung des Krystall-Alkohols, selbst unter Anwendung der Vakuum-Trockenpistole, nicht möglich.

## 2-Chlor-2-nitro-äthanol.

Die durch den Abbau des Chlor-nitro-trimethylenglykols erhaltene, fein gepulverte Natrium-Verbindung wird in 350 ccm Äther suspendiert und unter Eiskühlung und Turbinieren portionsweise mit der auf 2 Mol. Natrium berechneten Menge gleichfalls fein gepulverter, krystallisierter Oxalsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Das durchgesaugte Filtrat wird mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach 3-maligem Destillieren wird der Chlor-nitro-alkohol vom Sdp.<sub>13</sub> 98—99° (Ölbad 120°) erhalten. Im Destillierkolben hinterbleibt ein brauner, sirupöser Rückstand, der bei längerem Verweilen im Hochvakuum über Ätznatron und konz. Schwefelsäure krystallisiert und sich als 2-Nitro-trimethylenglykol erweist, was durch den Schmp. 56° und durch Stickstoff-Bestimmung festgestellt wurde.

0.1314 g Subst.: 12.9 ccm N (16°, 755 mm Hg).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 11.57, Gef. N 11.34.

Beim Destillieren ist zu vermeiden, die Temperatur des Ölbad es über 140° zu steigern, weil sich dann der Rückstand leicht unter Kohle-Abscheidung und starker Druckentwicklung zersetzt. Ausbeute bei verschiedenen Versuchen 50—62% der Theorie.

Das so dargestellte 2-Chlor-2-nitro-äthanol erwies sich nicht als rein, weil stets geringe Mengen von Nitro-trimethylenglykol mit überdestillieren; durch Wasserdampf-Destillation läßt es sich aber leicht von dieser Beimengung befreien. Aus dem Destillat wird es dann mit Kochsalz

<sup>10)</sup> B. 28, 1851 [1895]. <sup>11)</sup> B. 29, 2252 [1896].

<sup>12)</sup> vergl. hierzu Henry, R. 18, 264.

ausgesalzen und ausgeäthert. Der Äther wird nach dem Trocknen mit Natriumsulfat verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Das so behandelte Chlor-nitro-äthanol besaß einen um 2° höheren Siedepunkt: Sdp.<sub>15</sub> 103°, und war analysenrein.

Zur Analyse wurde die Verbindung im Schiffchen mit feinem Kupferoxyd vorsichtig verbrannt.

0.1839 g Sbst.: 0.1304 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O. — 0.2353 g Sbst.: 22.4 ccm N (18°, 767 mm Hg). — 0.1973 g Sbst.: 0.2237 g AgCl.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 19.12, H 3.21, N 11.16, Cl 28.27.

Gef. » 19.34, » 3.41, » 11.09, » 28.05.

Die geringe Ausbeute von 50% konnte darauf zurückgeführt werden, daß die Substanz zum Teil mit dem Krystall-Alkohol flüchtig ist. Da außerdem häufig das Absaugen und Auswaschen der Natrium-Verbindung Schwierigkeiten machte, wurde die Umsetzung in Wasser mit Essigsäure versucht und dabei gefunden, daß es nicht notwendig ist, die Natrium-Verbindung zu isolieren, sondern daß man in demselben Gefäß den Formaldehyd abspalten, mit Nitromethan binden und die Natrium-Verbindung zum freien Chlor-nitro-alkohol umsetzen kann.

#### Vereinfachte Darstellung des 2-Chlor-2-nitro-äthanol.

31 g 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3) werden in 120 ccm Wasser in der Wärme gelöst und nach dem Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur mit 60 g 50-proz. Kalilauge versetzt. Die Temperatur steigt auf 36°. Jetzt werden 6 g Nitro-methan hinzugefügt, wodurch abermalige Temperatursteigerung bis auf 44° eintritt. Nach 25 Min. wird die Lösung in Eis gestellt, in der Kälte mit der berechneten Menge Eisessig bis zur Neutralisation versetzt und 1 Stde. im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Längeres Extrahieren ist zu vermeiden, weil sonst das nebenher entstandene Nitro-trimethylenglykol mit in den Äther geht. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Fast ohne Vorlauf und Rückstand geht der reine Chlor-nitro-äthylalkohol mit konstantem Siedepunkt über, der dem des durch Wasserdampf-Destillation gereinigten Produktes entspricht: Sdp.<sub>8</sub> 94—95°. Ausbeute 70—80% der Theorie.

Infolge der Beobachtung, daß sich das Ausgangsmaterial auch in wäßriger Lösung gewinnen läßt, wurde versucht, ohne Isolierung des Chlor-nitro-trimethylenglykols direkt vom Nitro-methan zum Chlor-nitro-äthanol zu gelangen. Tatsächlich konnte das Chlor-nitro-äthanol erhalten werden, allerdings nur in Ausbeuten von 21—25% der Theorie.

#### Chlor-nitro-äthanol aus Chlor-nitro-methan und Formaldehyd.

7.6 ccm 40-proz. Formaldehyd-Lösung werden mit 20 ccm Wasser verdünnt und dazu 8.4 g Chlor-nitro-methan gegeben. Unter Umschütteln wird die Lösung tropfenweise mit kaltesättigter Pottasche-Lösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Aussalzen und Ausäthern wird der mit Sulfat getrocknete Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

Der Siedepunkt stimmt mit dem des durch Abbau erhaltenen Produktes überein. Der im Kolben verbleibende beträchtliche Rückstand krystallisiert beim Erkalten in den charakteristischen Krystallgruppen des 2-Chlor-

2-nitro-propandiols-(1.3) und wurde als solches durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert.

Acetylester des 2-Chlor-2-nitro-äthanol,  $\text{CHCl}(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_3)$ .

6.3 g Chlor-nitro-äthanol werden in 25 ccm Chloroform (mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet) gelöst und mit 4.5 g Acetylchlorid am Rückflußkühler solange gekocht, bis keine Salzsäure-Dämpfe mehr entweichen. Dann wird die Lösung zur völligen Entfernung der Salzsäure im Scheidetrichter mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird das Chloroform abdestilliert und der verbleibende Rückstand im Vakuum fraktioniert. Sdp.<sub>18</sub> 101–102°, Ausbeute 5.8 g, entspr. 69% der Theorie. Der Ester, ein farbloses dickes Öl, ist wasser-unlöslich und riecht stechend, an Senf erinnernd. Zur Analyse wurde die Substanz im Schiffchen mit feinem Kupferoxyd verbrannt.

0.2487 g Sbst.: 0.2632 g  $\text{CO}_2$ , 0.0812 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1274 g Sbst.: 0.1084 g AgCl.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{NCl}$ . Ber. C 28.65, H 3.61, Cl 21.17.

Gef. » 28.86, » 3.65, » 21.05.

## 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanol.

30 g 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3) werden, wie oben beschrieben, in die Natrium-Verbindung des 2-Chlor-2-nitro-äthanol, welche mit der des 2-Nitro-propandiols-(1.3) verunreinigt ist, übergeführt. Das sorgfältig mit Alkohol und Äther ausgewaschene Gemisch wird in 500 ccm trockenem Äther suspendiert und unter guter Eiskühlung und starkem Turbinieren im Dunkeln ein langsamer Strom von trockenem Chlor bis zur Beendigung der Umsetzung eingeleitet (Prüfung des Niederschlages durch Erhitzen auf dem Nickelspatel auf reines NaCl!). Nach dem Verdampfen des Äthers wird der Rückstand der Wasserdampf-Destillation unterworfen, um das Dichlor-nitro-äthanol von den Nebenprodukten zu trennen. Die Wasserdampf-Destillation wird unterbrochen, sobald die Menge des wäßrigen Destillats etwa 400 ccm beträgt. Das Destillat wird ausgesalzen und ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des mit Natriumsulfat getrockneten Äthers wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Hg geht das Dichlor-nitro-äthanol bei 88–89° als ein farbloses, dickes Öl über. Ausbeute 13 g, entspr. 40% der Theorie. Unterläßt man die Reinigung durch Wasserdampf-Destillation, so hinterbleibt im Kolben 2-Chlor-2-nitro-propandiol-(1.3), das im Vakuum von 4 mm Hg bei 123° übergeht und im Kühlrohr und in der Vorlage prächtig krystallisiert. Nach dem Umkrystallisieren konnte es durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert werden.

0.1873 g Sbst.: 0.3380 g AgCl. — 0.1625 g Sbst.: 0.0916 g  $\text{CO}_2$ , 0.0323 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1405 g Sbst.: 10.65 ccm N (15°, 754 mm Hg).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{NCl}_2$ . Ber. C 15.01, H 1.89, N 8.76, Cl 44.33.

Gef. » 15.37, » 2.22, » 8.79, » 44.64.

Acetylester des 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanol,  $\text{CCl}_2(\text{NO}_2) \cdot (\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_3)$ .

6 g Dichlor-nitro-äthanol werden in 25 ccm getrocknetem Chloroform gelöst und mit 3.4 g Acetylchlorid umgesetzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt, wie es bei der Acetylverbindung des Monochlor-nitro-äthanol beschrieben worden ist. Sdp.<sub>28</sub> 105°, Ausbeute 6 g, entspr. 79% der Theorie. Nach 3-maligem Fraktionieren wurde die Substanz im Schiffchen mit feinem Kupferoxyd verbrannt.

0.1786 g Subst.: 11.2 ccm N ( $19^{\circ}$ , 759 mm Hg). — 0.1702 g Subst.: 0.2414 g AgCl.  
 $C_4H_5O_4NCl_2$ . Ber. N 6.94, Cl 35.11.  
 Gef. » 7.21, » 35.09.

Die ätzende Wirkung auf die Haut ist durch den Eintritt der Acetylgruppe erheblich vermindert.

Natrium-2-brom-2-nitro-äthanol,  $CBrNa(NO_2)(CH_2.ONa)$ .

10 g 2-Brom-2-nitro-propandiol-(1.3), in 60 ccm Alkohol gelöst, werden mit 2.5 g Natrium in 50 ccm Alkohol zur Natrium-Verbindung des 2-Brom-2-nitro-äthanol abgebaut. Sobald die Temperatur nicht mehr steigt, wird das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm Alkohol versetzt. Dann gibt man tropfenweise 14 g Brom-nitro-methan dazu. Nach beendeter Reaktion wird die ausgeschiedene Natrium-Verbindung in der Kälte abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 18 g, entspr. 2-mal  $90\%$  der Theorie.

### 2-Brom-2-nitro-äthanol.

Die zuvor genannte, fein gepulverte, trockne Natrium-Verbindung wird in Äther mit Oxalsäure umgesetzt, wie es bei der entsprechenden Chlorverbindung beschrieben worden ist. Nach dem Abdestillieren des Äthers geht das Brom-nitro-äthanol ohne nennenswerten Vorlauf oder Rückstand unter 15 mm Hg bei  $113^{\circ}$  über. Der Siedepunkt entspricht der Angabe von Maaß. Ausbeute 7 g =  $41\%$  der Theorie.

0.1108 g Subst.: 0.1226 g AgBr. — 0.121 g Subst.: 8.3 ccm N ( $18^{\circ}$ , 765 mm Hg).  
 $C_2H_4O_3NBr$ . Ber. N 8.24, Br 47.02.  
 Gef. » 8.08, » 47.09.

Acetylesther des 2-Brom-2-nitro-äthanol,  $CHBr(NO_2)(CH_2.O.CO.CH_3)$ .

6.8 g Brom-nitro-äthanol werden mit 3.5 g Acetylchlorid in 30 ccm Chloroform so weiter verarbeitet, wie es bei der Acetylierung des Chlor-nitro-äthanol beschrieben worden ist. Ausbeute 5.9 g =  $70\%$  der Theorie. Sdp.<sub>30</sub>  $110-111^{\circ}$ .

0.1110 g Subst.: 0.0978 g AgBr.  
 $C_4H_6O_4NBr$ . Ber. Br 37.70. Gef. Br 37.50.

### 2.2-Dibrom-2-nitro-äthanol.

20 g 2-Brom-2-nitro-propandiol-(1.3) werden in 120 ccm Alkohol gelöst und mit 6 g Natrium in 120 ccm Alkohol bei einer Wasserbad-Temperatur von  $35^{\circ}$  so behandelt und weiter verarbeitet, wie dies beim Abbau des Chlor-nitro-trimethylenglykols in alkoholischer Lösung angegeben worden ist. Der abgespaltene Formaldehyd wird mit 3 g Nitro-methan gebunden.

Die gut getrocknete Natrium-Verbindung des 2-Brom-2-nitro-alkohols wird dann in 120 ccm trockenem Äther suspendiert und mit 16 g getrocknetem Brom, gelöst in 15 ccm getrocknetem Chloroform, unter guter Eiskühlung und Schütteln portionsweise versetzt. Nach dem Abfiltrieren vom Bromnatrium wird der Äther getrocknet und abdestilliert, das Rohprodukt durch Wasserdampf-Destillation gereinigt und aus dem Destillat ausgeäthert. Sdp.<sub>19</sub>  $121^{\circ}$ ; Ausbeute 5.4 g =  $21\%$  der Theorie. Es konnten jedoch vom Dibrom-nitro-äthanol keine stimmenden Analysenzahlen erhalten werden; die Brom-Bestimmungen fielen stets einige Prozent zu hoch aus.



Acetylerster des 2,2-Dibrom-2-nitro-äthanol,  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)(\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_3)$ .

2 g Dibrom-nitro-äthanol werden mit 12 g Acetylchlorid in 10 ccm Chloroform in der gleichen Weise wie die zuvor beschriebenen Acetylverbindungen behandelt. Sdp.<sub>8</sub> 105–106°.

0.1237 g Sbst.: 5.4 ccm N (16°, 751 mm Hg).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NBr}_2$ . Ber. N 4.82. Gef. N 5.03.

### 2-Nitro-äthanol.

6.3 g 2-Chlor-2-nitro-äthanol, gelöst in 60 ccm Wasser, werden mit 5 g frisch destilliertem Pyridin und 1 g palladiertem Bariumsulfat (mit 5% Palladium) in eine Schüttel-Ente eingetragen und bis zur Aufnahme von 1200 ccm Wasserstoff (bei 22° und 760 mm) hydriert. Dann wird vom Katalysator abfiltriert, das überschüssige Pyridin mit 8 g Kaliumbissulfat gebunden und die Lösung 6 Std. im Extraktionsapparat mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Unter 10 mm Druck und bei einer Ölbad-Temperatur von 123° geht das Nitro-äthanol bei 102° ohne nennenswerten Vorlauf und Rückstand über. Ausbeute 4.5 g = 71% der Theorie.

0.1070 g Sbst.: 0.1044 g  $\text{CO}_2$ , 0.0055 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2182 g Sbst.: 29.1 ccm N (20°, 763 mm Hg).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ . Ber. C 26.36, H 5.54, N 15.39.

Gef. » 26.61, » 5.75, » 15.33.

Auf die gleiche Weise und ebenso leicht wurde das Nitro-äthanol aus dem Dichlor-nitro-äthanol und dem Monobrom-nitro-äthanol erhalten.

### 2-Hydroxylamino-äthanol.

6.5 g 2-Nitro-äthanol werden mit 4.25 g krystallisierter Oxalsäure in 55 ccm Wasser unter Zusatz von 2 g palladiertem Bariumsulfat (mit 5% Pd) in der Schüttel-Ente hydriert. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt außerordentlich schnell und bleibt bei der für die Hydroxylamino-Verbindung theoretisch erforderlichen Menge stehen. Die klare Lösung wird nach dem Abfiltrieren vom Katalysator im Vakuum bei einer Wasserbad-Temperatur von 40° zur Trockne eingedampft. Wird beim Eindampfen keine höhere Temperatur angewandt, so erhält man das 2-Hydroxylamino-äthanol-Oxalat rein weiß in einer Ausbeute von 88% der Theorie. Die Verbindung wird aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert, sie ist unlöslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Wasser. Schmp. 121–123° (unt. Zers.), nachdem bereits bei 119° Erweichen eingetreten ist.

0.1201 g Sbst.: 12.15 ccm N (18.5°, 754 mm Hg). — 0.1476 g Sbst.: 0.1585 g  $\text{CO}_2$ , 0.0875 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 29.49, H 6.61, N 11.48.

Gef. » 29.29, » 6.63, » 11.55.

Um die freie Hydroxylamino-Verbindung zu erhalten, werden 7.2 g Oxalat in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 10.4 g Bariumhydroxyd in 120 ccm Wasser versetzt. Man saugt vom ausgeschiedenen Bariumoxalat ab und dunstet das Filtrat bei einer Wasserbad-Temperatur von 40° im Vakuum ein. Es hinterbleibt ein dicker, alkalisch reagierender Sirup, der Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte lebhaft reduziert. Der Sirup ist löslich in Alkohol und nahezu unlöslich in Äther; es gelang nicht, ihn zur Krystallisation zu bringen oder durch Vakuum-Destillation zu reinigen.

### Abbau des 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanol.

16 g Dichlor-nitro-äthanol, gelöst in 20 ccm Methylalkohol, werden mit 4.6 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol unter Kühlung durch Kältemischung (Eis, Kochsalz) versetzt. Es fällt zunächst ein lachsfarbener Niederschlag aus, welcher spontan unter starker Temperatur-Erhöhung, stürmischer Gasentwicklung und Abscheidung von Kochsalz zerfällt. Das entweichende Gas ist mit bläulicher Flamme brennbar und reduziert ammoniakalische Silberlösung; es wurde über 30-proz. Kalilauge im Azotometer aufgefangen und nach der Überführung in eine Bunte-Bürette analysiert. Durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung wurden 70 % des Gasvolumens absorbiert und dadurch das entwickelte Gas in Verbindung mit den vorgenannten Eigenschaften als Kohlenoxyd festgestellt.

Um die Bestandteile des Restvolumens von 30 % zu identifizieren, wurde ein analoger Abbau mit 11 g Dichlor-nitro-äthanol in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre ausgeführt. Nach dem Behandeln mit ammoniakalischer Kupferchlorür-Lösung hinterblieb wieder ein Rest von 29 % des Gasvolumens, der weder die Verbrennung förderte, noch selbst entzündbar war, und der deshalb als Stickstoff angesprochen wurde. Im festen Rückstand konnten Kochsalz, Natriumnitrit und Natriumformiat nachgewiesen werden.

Berlin-Dahlem, Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.

### 87. F. Krollpfeiffer und W. Schäfer<sup>1)</sup>: Über Ringschlüsse von $\gamma$ -Aryl-*n*-buttersäuren zu Derivaten des 1-Keto-tetrahydro-naphthalins.

(Eingegangen am 2. Januar 1923.)

Während Kipping und Hill<sup>2)</sup> das  $\gamma$ -Phenyl-*n*-buttersäurechlorid durch Einwirkung von Aluminiumchlorid in das 1-Keto-tetrahydro-naphthalin übergeführt haben, konnte kürzlich G. Schröter<sup>3)</sup> die Chloride der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tetralyl-*n*-buttersäuren schon durch Erwärmen ohne Zusatz eines Kondensationsmittels in die entsprechenden tricyclischen Ketone umwandeln. Im Folgenden haben wir versucht,  $\gamma$ -Aryl-*n*-buttersäuren ohne den Umweg über die Säurechloride durch direkte Wasserabspaltung in Derivate des 1-Keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins überzuführen.

Die  $\gamma$ -Aryl-*n*-buttersäuren wurden durch Reduktion entsprechender  $\gamma$ -Aryl- $\gamma$ -keto-säuren gewonnen, die durch Kondensation von Bernsteinsäure-anhydrid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen leicht zugänglich sind. Als für präparative Zwecke brauchbare Reduktionsmethode für diese Keto-säuren kam lediglich die Methode von Clemmensen<sup>4)</sup> in Betracht, nach der ja schon G. Schröter<sup>5)</sup>  $\beta$ -[1- und 2-Tetroyl]-propionsäuren zu den entsprechenden  $\gamma$ -Tetralyl-*n*-buttersäuren reduziert hat. Während unser erster Versuch, die  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure nach der Methode von Clemmensen zur  $\gamma$ -Phe-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation von W. Schäfer, Marburg 1922.

<sup>2)</sup> Soc. 75, 146 [1899].

<sup>3)</sup> Ch. Z. 1920, 759.

<sup>4)</sup> B. 46, 1837 [1913].

<sup>5)</sup> l. c.; vergl. ferner B. 54, 2246 [1921].