

2-Methyl-5-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon (XI.)

entsteht beim kurzen Kochen der Säure mit der 2.5 fachen Menge Phenyl-hydrazin. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das reine Pyridazon-Derivat ab. Schmp. 266—271°, korr. Die Substanz ist heller gefärbt als die isomere Verbindung und krystallisiert aus Eisessig in langen, dünnen Nadeln.

0.1839 g Sbst.: 0.0745 g AgCl. — 0.1193 g Sbst.: 8 ccm N (13.5°, 763.6 mm).

$C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$ (360.63). Ber. Cl 9.83, N 7.79.

Gef. » 10.02, » 7.94.

Das 2-Methyl-5-chlor-*N*-phenyl-pyridazon-xanthon ist auch in der Siedehitze unlöslich in Ligroin, Äther und Alkohol, läßt sich aber gut aus Benzol und Eisessig umkrystallisieren. Es löst sich schon in der Kälte etwas und in der Wärme sehr leicht in Anilin, Pyridin, Nitro- und Chlor-benzol. Alle Lösungen sind schwach gelb gefärbt. Von konz. Schwefelsäure wird die Substanz mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz aufgenommen; in Alkalien ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Anilin wird sie nicht verändert.

38. Erich Schmidt und Rudolf Wilkendorf: Zur Kenntnis der Nitro- und Amino-glykole. (II. Mitteilung¹⁾.)

[Aus d. Chem. u. Pharmazeut. Institut d. Univ. Berlin.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1921.)

Im Anschluß an die Gewinnung des Nitro-²⁾ bzw. Amino-trimethylenglykols³⁾ haben wir uns mit der Synthese der höheren Homologen beschäftigt, von denen das 3-Nitro- bzw. 3-Amino-pentandiol-(2.4) darzustellen gelungen ist.

Als Ausgangsmaterial dient das durch Kondensation von Acetaldehyd und Nitro-methan leicht zugängliche 1-Nitro-propanol-2⁴⁾ (I.), dessen Natriumverbindung (II.) durch Behandlung mit Chlor in das 1-Chlor-1-nitro-propanol-2 (III.) übergeht.

Diese Verbindung besitzt noch ein Wasserstoffatom an dem mit der Nitrogruppe verbundenen Kohlenstoffatom und vermag sich daher mit einem Mol. Acetaldehyd zum 3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4) (IV.) zu kondensieren. Durch katalytische Reduktion bei

¹⁾ Die Abhandlung: »Über einige Derivate des Trimethylenglykols«, B. 52, 389 ff. [1919], wird hiermit nachträglich als Mitteilung I. bezeichnet.

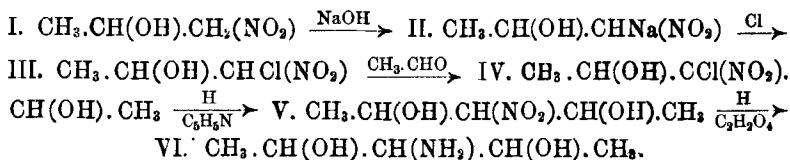
²⁾ E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 52, 395 ff. [1919].

³⁾ B. 52, 398 [1919].

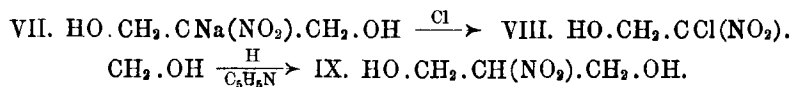
⁴⁾ L. Henry, Bl. [3] 13, 999 [1895].

Gegenwart von Pyridin erhält man aus dem Chlor-nitro-pentandiol nach Austausch von Halogen gegen Wasserstoff das 3-Nitro-pentandiol-2.4 (V.), das abermals, nunmehr unter Zusatz von Oxalsäure, hydriert das 3-Amino-pentandiol-(2.4) liefert¹⁾.

Die Bildungsweise dieses Amino-glykols wird durch das folgende Schema übersichtlich wiedergegeben:



Der unter IV. und V. angeführte Reaktionsverlauf ermöglicht auch die Gewinnung von β -Nitro-trimethylenglykol aus β -Chlor- β -nitro-trimethylenglykol, das durch Chlorieren von Natrium- β -Nitro-trimethylenglykol leicht erhalten wird:



Versuche.

β -Chlor- β -nitro-trimethylenglykol (2-Chlor-2-nitro-propanndiol-(1.3) (VIII.).

150.4 g trocknes und fein gepulvertes Natrium- β -Nitro-trimethylenglykol (VII.)²⁾ (mit 2 Mol. Methylalkohol krystallisierend) werden in 750 ccm getrocknetem Äther suspendiert, in den unter Eiskühlung und kräftigem Turbinieren ein mäßig starker Strom trocknen Chlors eingeleitet wird. Die vollständige Umsetzung — ein Überschuß von Chlor ist zu vermeiden — erkennt man daran, daß eine Probe des in Äther suspendierten Salzes nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Äther beim Erhitzen auf dem Spatel keine Kohle abscheidet, sondern nur bei Rotglut schmelzendes Chlor-natrium hinterläßt. Bei einiger Übung ist dieser Punkt mit großer Schärfe zu erkennen.

Nach beendeter Reaktion filtriert man vom Kochsalz ab und wäscht mehrmals mit Äther nach. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck Chlor-nitro-trimethylenglykol, das in derben, zu Drusen vereinigten

¹⁾ Über eine Methode, Nitroverbindungen durch katalytische Hydrierung in β -Hydroxylamine überzuführen, wird der eine von uns demnächst berichten.

²⁾ E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 52, 395 [1919].

Prismen krystallisiert. Um das Rohprodukt von geringen, die Schleimhäute reizenden Beimengungen zu befreien, bewahrt man es zweckmäßig einige Zeit im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure und festem Kaliumhydroxyd auf. Die Ausbeute an Rohprodukt (113 g) ist quantitativ.

Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Essigester, schwerer in Toluol, sehr schwer löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Durch Umkrystallisieren von 113 g Chlor-nitro-trimethylenglykol aus 225 ccm eines Gemisches von 1 Tl. trockenem Essigester und 1 Tl. Chloroform erhält man 84 g, entspr. 74% der Theorie. Die unter vermindertem Druck eingeengte Mutterlauge hinterläßt nach dem Abpressen auf Ton noch 14 g feste Verbindung, die, nochmals umkrystallisiert, 10.2 g ergibt. Gesamtausbeute an umkrystallisiertem Chlor-nitro-trimethylenglykol 94.2 g, entspr. 83.4% der Theorie. Die zweimal umkrystallisierte Verbindung, bei 78° und 0.5 mm Druck getrocknet, schmilzt bei 115—116°, nachdem einige Grade zuvor Erweichen eingetreten ist.

0.1931 g Sbst.: 0.1631 g CO₂, 0.0703 g H₂O. — 0.1213 g Sbst.: 9.66 ccm N (19°, 762 mm Hg). — 0.1373 g Sbst.: 0.1274 g AgCl.

C₂H₆O₄NCl. Ber. C 23.15, H 3.89, N 9.01, Cl 23.80.
Gef. » 23.04, » 4.07, » 9.21, » 22.95.

O, O'-Dibenzoyl- β -Chlor- β -nitro-trimethylenglykol,
CCl(NO₂)(CH₂.O.CO.C₆H₅)₂

3.1 g Chlor-nitro-trimethylenglykol (1 Mol.) werden in 6 g Chinolin (2.3 Mol) unter schwachem Erwärmen gelöst und unter Eiskühlung mit 6.2 g Benzoylchlorid (2.2 Mol.) versetzt. Nach Herausnahme aus dem Eis erwärmt sich das Reaktionsgemisch von selbst, das, sobald keine Temperatursteigerung mehr erfolgt, noch etwa 2¼ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wird. Die nach dem Erkalten fest gewordene Masse wird mit Wasser und Äther behandelt. Die ätherische Schicht, mit Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers die krystallinische Dibenzoylverbindung in nahezu quantitativer Ausbeute. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt die Verbindung bei 114—115°.

0.1531 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1611 g Sbst.: 5.1 ccm N (16°, 761 mm Hg). — 0.1956 g Sbst.: 0.0763 g AgCl. — 0.1619 g Sbst.: 0.0635 g AgCl.

C₁₇H₁₄O₆NCl. Ber. C 56.11, H 3.88, N 3.85, Cl 9.75.
Gef. » 56.08, » 3.98, » 3.71, » 9.65, 9.70.

β -Nitro-trimethylenglykol (IX.)¹⁾.

15.6 g β -Chlor- β -nitro-trimethylenglykol (1 Mol.) werden unter gelindem Erwärmen in etwa 80 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von

¹⁾ Über Darstellung des Nitro-trimethylenglykols aus seiner Natriumverbindung, vgl. E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 52, 395 ff. [1919].

10 g Pyridin (1 Mol. = 7.9 g) und 1.5 g palladiertem Bariumsulfat (Palladiumgehalt 5%) in der Schüttel-Ente hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wird die Lösung vom Katalysator durch Filtrieren getrennt, mit 25 g krystallisiertem Kaliumbisulfat versetzt und hierauf 40 Stdn. im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten nach Kempf mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers unter vermindertem Druck verbleibende Sirup erstarrt nach längerem Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali, besonders leicht nach Impfen mit krystallisiertem Nitro-trimethylenglykol, zu einer fast farblosen Krystallmasse. Das erhaltene Rohprodukt (10.5 g, entspr. 86.5% der Theorie) erweist sich als halogenfrei und wird durch Umkrystallisieren aus Essigester-Chloroform (1 : 1.7)¹⁾ völlig rein erhalten.

1-Natrium-1-Nitro-propanol-(2) (II.).

Zu einer Lösung von 84 g 1-Nitro-propanol-(2) (I.)¹⁾ (1 Mol.) in 200 ccm Alkohol läßt man unter Eiskühlung und Turbinieren eine Lösung von 24 g Natrium (1.3 Mol.) in 400 ccm Alkohol langsam zutropfen, worauf die Natriumverbindung sehr bald sich abzuscheiden beginnt. Ist alles Natriumäthylat zugegeben, so läßt man zur Vollständigkeit der Krystallisation das Reaktionsgemisch noch 2—3 Stdn. in Eis stehen. Die abgesaugte Natriumverbindung wird mit eiskaltem Alkohol und etwas Äther nachgewaschen und über Schwefelsäure im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an Natriumverbindung beträgt 100 g, entspr. 98.4% der Theorie.

0.2060 g Sbst.: 19.5 ccm N (21°, 758 mm Hg).

$C_3H_6O_3NNa$. Ber. N 11.03. Gef. N 10.81.

1-Chlor-1-nitro-propanol-(2) (III.).

99.5 g Natrium-Nitro-propanol, in 500 ccm Äther suspendiert, werden unter Eiskühlung in der gleichen Weise mit Chlor behandelt, wie bei der Darstellung von Chlor-nitro-trimethylenglykol angegeben worden ist. Die Ausbeute an zweimal destilliertem Chlor-nitro-propanol beträgt 70% der Theorie. Sdp.₁₁ 91—92° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 120°). Das destillierte Chlor-nitro-propanol ist eine farblose Flüssigkeit, die sich nach längerem Aufbewahren schwach gelb färbt.

0.1101 g Sbst.: 9.4 ccm N (18°, 771 mm Hg). — 0.2678 g Sbst.: 0.2764 g AgCl.

$C_3H_6O_3NCl$. Ber. N 10.04, Cl 25.42.

Gef. » 10.04, » 25.53.

¹⁾ L. Henry, Bl. [3] 13, 999 [1895].

3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4) (IV.).

42 g 1-Chlor-1-nitro-propanol-(2) (1 Mol.) werden zu einer Lösung von 20 g frisch destilliertem Acetaldehyd (1.5 Mol.) in 20 ccm Wasser gegeben und mit wäßriger Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion (Lackmuspapier) versetzt. Beim Durchschütteln des Reaktionsgemisches steigt die Temperatur auf 50°; die nunmehr homogene gelbliche Lösung wird nach dem Stehen über Nacht mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des über Natriumsulfat getrockneten Äthers unter vermindertem Druck hinterbleibt eine dickliche Flüssigkeit, die im Hochvakuum destilliert wird. Der Vorlauf (etwa 9 g) besteht aus einem Gemisch von Chlor-nitro-propanol und Chlor-nitro-pentandiol, während die Hauptmenge des letzteren, 37—38 g, entspr. 68 % der Theorie, unter 0.2 mm Druck bei 109—112° (F. i. D., Ölbad-Temp. 125—130°) als zähflüssiges Öl übergeht, das nach 1—2-tägigem Stehen und öfterem Reiben mit einem Glasstab fast vollkommen krystallisiert. Die Verbindung wird, um sie von geringen öligen Beimengungen zu befreien, auf Ton gestrichen und zwecks weiterer Reinigung aus einem siedenden Gemisch von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (1 : 1) umgelöst¹⁾.

Chlor-nitro-pentandiol, das in büschelartig zusammenstehenden Nadeln krystallisiert, ist leicht in Wasser, Alkohol, Essigester und Äther, weniger in Chloroform und schwer in Tetrachlorkohlenstoff löslich. Schmp. der mehrfach umkrystallisierten, analysenreinen Verbindung 118—119°, nachdem einige Grade zuvor Erweichen eingetreten ist.

0.1592 g Sbst.: 0.1905 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1491 g Sbst.: 0.1793 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.1693 g Sbst.: 11.0 ccm N (14°, 770 mm Hg). — 0.1158 g Sbst.: 0.0906 g AgCl.

C₅H₁₀O₄NCl. Ber. C 32.69, H 5.49, N 7.63, Cl 19.32.
Gef. » 32.65, 32.80, » 5.36, 5.48, » 7.76, » 19.36.

O, O'-Dibenzoyl-3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4),
CH₃.CH(O.CO.C₆H₅).C(Cl)(NO₂).CH(O.CO.C₆H₅).CH₃.

Eine Lösung von 1.8 g Chlor-nitro-pentandiol (1 Mol.) in 1.7 g Pyridin (2.3 Mol.) wird unter Eiskühlung mit 2.9 g Benzoylchlorid (2.2 Mol.) versetzt. Hierauf wird das Reaktionsgemisch bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid noch etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit Wasser und Äther behandelt. Die ätherische Schicht, mit

¹⁾ Die Menge des Lösungsmittels ist vom Reinheitsgrad der Substanz abhängig. 1 g rohes Chlor-nitro-pentandiol löst sich in etwa 2 ccm des oben erwähnten Gemisches, während zum Umlösen von 1 g umkrystallisierter Verbindung mehr Lösungsmittel nötig ist.

Natriumsulfat getrocknet, hinterläßt nach dem Verdampfen des Äthers die Benzoylverbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert wird. Schmp. 115—116°.

0.1620 g Sbst.: 4.85 ccm N (50 proz. KOH, 15°, 763 mm Hg). — 0.2378 g Sbst.: 0.0853 g Ag Cl.

$C_{19}H_{18}O_6NCl$. Ber. N 3.58, Cl 9.05.
Gef. » 3.56, » 8.87.

3-Nitro-pentandiol-(2.4) (V.).

18.4 g Chlor-nitro-pentandiol (1 Mol.) werden in etwa 80 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 10 g Pyridin (1 Mol. = 7.9 g) und 2 g palladiertem Bariumsulfat (Palladiumgehalt 5%) in der Schüttel-Ente hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme wird die Lösung vom Katalysator durch Filtrieren getrennt, mit 25 g krystallisiertem Kaliumbisulfat versetzt und hierauf 32 Std. im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten nach Kempf mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung, nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat unter vermindertem Druck eingedampft, hinterläßt einen Sirup, der im Hochvakuum destilliert wird. Der Vorlauf, etwa 45 g, besteht aus 1-Nitro-propanol-(2), während die aus Nitro-pentandiol bestehende Hauptmenge 7 g = 46.8% der Theorie, unter 0.8 mm Druck bei 109—110° (F. i. D., Ölbad-Temp. 125°) als zähflüssiges Öl übergeht. Nach mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator beginnen sich aus dem Sirup Krystalle abzuscheiden, die, sobald ihre Menge nicht mehr zunimmt, durch Abpressen auf Ton von den öligen Beimengungen befreit werden. Die Ausbeute an festem Nitro-pentandiol beträgt 2.9 g = 19.4% der Theorie.

Nitro-pentandiol ist leicht in Wasser, Alkohol und Essigester löslich und kann aus wenig siedendem Chloroform umkrystallisiert werden. Schmp. der analysenreinen Verbindung 68—69°, nachdem einige Grade zuvor Erweichen eingetreten ist.

Die Nitroverbindung wurde unter Zusatz von Kaliumdichromat verbraunt.

0.1413 g Sbst.: 0.2074 g CO₂, 0.0925 g H₂O. — 0.1507 g Sbst.: 12.0 ccm N (15°, 754 mm Hg).

$C_5H_{11}O_4N$. Ber. C 40.24, H 7.44, N 9.40.
Gef. » 40.03, » 7.33, » 9.26.

Oxalat des 3-Amino-pentandiols-(2.4) (VI.).

1.5 g Nitro-pentandiol (destillierte und auf Ton abgepreßte Verbindung) und 0.63 g krystallisierte Oxalsäure werden in etwa 30 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 1 g palladiertem Bariumsulfat (Palladiumgehalt 5%) in der Schüttel-Ente hydriert. Ist die langsam verlaufende Wasserstoff-Aufnahme beendet, so wird die Lösung vom

Katalysator durch Filtrieren getrennt. Aus der unter vermindertem Druck stark eingedampften Lösung wird durch Aceton das Oxalat, $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3]_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, in einer Ausbeute von 70–80 % der Theorie abgeschieden, das zwecks Reinigung in wenig Wasser gelöst und durch Aceton gefällt oder aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Zp. 178–179°.

0.1444 g Sbst.: 0.2328 g CO_2 , 0.1125 g H_2O . — 0.1606 g Sbst.: 11.6 ccm N (18°, 759 mm Hg).

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$. Ber. C 43.87, H 8.60, N 8.54.

Gef. » 43.97, » 8.72, » 8.36.

39. E. Abel: Über Katalysator-Beeinflussung und spezifisch wirkende Katalysatoren. Schlußwort an die HHrn. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche.

(Eingegangen am 15. Dezember 1921.)

Aus den Bemerkungen, die ich jüngst ¹⁾ zu der im Titel genannten Arbeit der HHrn. K. W. Rosenmund und Fr. Zetzsche ²⁾ veröffentlicht habe, lesen die Genannten drei Punkte heraus, zu denen sie Stellung nehmen ³⁾. Ich greife diese Punkte auf, um einer den beiden Herren etwa wieder »schwer verständlichen Formulierung« auszuweichen, und bemerke abschließend und in aller Kürze:

ad 1). Wiewohl die seinerzeitigen Ausführungen der HHrn. Rosenmund und Zetzsche in der Tat die Vermutung hätten rechtfertigen lassen, daß sie nicht der Meinung wären ⁴⁾, katalytische Vorgänge und insbesondere die Erscheinungen der Reaktionsablenkung unterlägen voll und ganz den Gesetzen der chemischen Kinetik, so war ich doch kritisch genug, diese Vermutung abzuweisen und lieber doch vorauszusetzen, daß »die HHrn. Rosenmund und Zetzsche sich dieser Anschauung anschließen«. Ihre Verwahrung gegen eine solche Zumutung läßt hiernach schließen, daß sie meine Bemerkungen nur recht flüchtig gelesen haben.

¹⁾ B. 54, 1407 [1921].

²⁾ B. 54, 425, 638 [1921].

³⁾ B. 54, 2885 [1921].

⁴⁾ Man vergleiche u. a. die von den Verfassern mit gesperrter Schrift hervorgehobene und »im Gegensatz zu der herrschenden Ansicht« betonte Möglichkeit einer reaktionsschaffenden Katalysatorwirksamkeit, die gewiß mit den geltenden Gesetzen der Kinetik (und Energetik) nicht verträglich ist, und die auch dadurch nicht plausibler wird, daß die Verfasser in ihrer »Erwiderung« dieser Wirksamkeit die Rolle zuschreiben, »ohne den Begriff der unendlich kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten auskommen« zu können.