

Mit Kalilauge bei 0° verrieben, löst sich der Dimethylester langsam auf, dann scheidet sich ein gelbes Kaliumsalz ab, aus dem Salzsäure Diketo-hydrinden-carbonsäure-methylester,  $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2CH_3$ , niederschlägt. Er fällt aus Ligroin als feines Krystallpulver aus, färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrot und kann auch aus dem oben beschriebenen isomeren Phthalyl-essigsäure-methylester vom Schmp. 168° durch Umlagerung mit Na-Methylat erhalten werden. Aus dem Diäthylester wird in gleicher Weise der bereits bekannte Diketo-hydrinden-carbonsäure-äthylester vom Schmp. 76° gewonnen.

## 52. Rudolf Wilkendorf und Max Trénel: Zur Kenntnis aliphatischer Nitro-alkohole (II).

[Aus d. Preuß. Geol. Landesanstalt.]

(Eingegangen am 27. November 1923.)

In diesen »Berichten«<sup>1)</sup> haben wir das 2-Chlor-2-nitro-äthanol beschrieben. Maas hat die Anlagerungsfähigkeit des Brom-nitro-äthanol studiert<sup>2)</sup> und gefunden, daß dieses Formaldehyd und Acetaldehyd anzulagern vermag. An Chlor-nitro-äthanol konnten wir außer den beiden vorgenannten Aldehyden<sup>3)</sup> auch Propionaldehyd ohne Schwierigkeit anlagern.

Versuche, höhere Aldehyde anzulagern, sind bisher fehlgeschlagen. Mit Hilfe der Natriumverbindung des 2-Chlor-2-nitro-äthanol dagegen ist es möglich, höhere einwertige Nitro-alkohole darzustellen.

Nach unserer früheren Untersuchung enthält Natrium-chlor nitro-äthanol 2 At. Natrium, das eine am Nitro-methan-Kohlenstoffatom, das zweite an der Hydroxylgruppe<sup>4)</sup>. Das an der Nitrogruppe stehende Natrium läßt sich gegen Alkyl austauschen; durch Einwirkung von Jodmethyl entsteht so das 2-Chlor-2-nitro-propanol-(1), welches in feinen Nadeln krystallisiert, während das von Henry dargestellte isomere 1-Chlor-1-nitro-propanol-(2),  $CH(Cl)(NO_2).CH(OH).CH_3$ , flüssig ist<sup>5)</sup>. Wir hatten erwartet, daß auch das Natrium der Hydroxylgruppe mit Jodalkyl reagieren würde; da wir jedoch keinen Nitro-äther isolieren konnten, müssen wir annehmen, daß das Alkoholat-Natrium beim Lösen in Methylalkohol abgespalten wird und das Natrium-chlor-nitro-äthanol in methylalkoholischer Lösung mit freier Hydroxylgruppe vorliegt. In der Tat reagiert die Lösung stark alkalisch.

Durch Nitriersäure wird das Chlor-nitro-äthanol ebenso wie die Bromverbindung fast quantitativ in seinen Salpetersäure-ester übergeführt, der im Dunkeln beständig ist, falls beim Nitrieren niedrige Temperaturen eingehalten worden sind. Beim schnellen Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme detoniert er mit großer Heftigkeit unter Zertrümmerung des Gefäßes. Er ist anscheinend schlag- und stoßsicher und bleibt bei -20° flüssig. Das nähere Studium des Esters führte uns auf das bisher unbekannte 1-Chlor-1-nitro-äthylen.

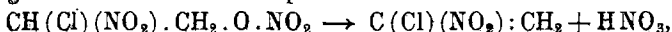
1) B. 56, 611 [1923].      2) R. 17, 386; C. 1899, I, 179.

3) Über Anlagerung von Formaldehyd vergl. B. 56, 611 [1923].

4) R. Wilkendorf u. M. Trénel, B. 56, 614 [1923].

5) Henry, Bl. [3] 13, 999 [1896].      6) Maas, R. 17, 386; C. 1899, I, 179.

Bei dem Versuch, den Salpetersäure-ester zu destillieren, fand unter Abspaltung der Elemente der Salpetersäure direkt Olefin-Dissoziation statt:



wie es Nef als charakteristisch für die Ester der Salpetersäure angegeben, jedoch später in einer 2. Mitteilung widerrufen hat<sup>7)</sup>. Die Reaktion im umgekehrten Sinne, d. h. die Anlagerung der Elemente der Salpetersäure an Äthylen, haben Wieland und Sakellarios beschrieben<sup>8)</sup>. Chlor-nitro-äthylen stellt ein hochsiedendes Öl von unerträglicher Reizwirkung auf die Augenschleimhaut dar; durch Addition von Halogen geht es in Trihalogen-nitro-äthane über, welche die fürchterliche Reizwirkung nicht mehr zeigen.

Chlor-nitro-äthylen wird auch bei der Einwirkung von wasserabspaltenden Mitteln auf Chlor-nitro-äthanol erhalten. Wieland und Sakellarios<sup>9)</sup> gewannen auf diesem Wege aus der halogenfreien Verbindung, dem Nitro-äthanol, Nitro-äthylen, das sich vom Chlor-nitro-äthylen durch seinen erheblich niedrigeren Siedepunkt unterscheidet, in seinen übrigen Eigenschaften ihm aber sehr ähnlich ist.

Wie dieses polymerisiert es sich durch Alkalien. Das Polymere stellt eine schwach gelbe, amorphe Substanz von großer Beständigkeit gegen chemische Agenzien dar; bei 108° bildet es eine plastische Masse, die bei weiterem Erhitzen unter Zersetzung schmilzt; beim schnellen Erhitzen in der Flamme verpufft es unter Kohleabscheidung.

#### Beschreibung der Versuche.

2 Chlor 2 nitro-butandiol-(1,3),  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

Eine Lösung von 6.3 g Chlor-nitro-äthanol in 30 ccm Wasser wird mit 2.2 g Acetaldehyd und wenigen Tropfen einer kalt gesättigten Pottaschelösung versetzt. Unter Temperatursteigerung (bis 65°) wird der Aldehyd kondensiert. Man läßt abkühlen, salzt mit 7.5 g Kochsalz aus und entzieht das Reaktionsprodukt durch Äther. Es hinterbleiben lange Nadelchen, die, aus einer Mischung von Essigester-Chloroform (1:3) umkrystallisiert, bei 104° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Schiffchen auf feinem Kupferoxyd verbrannt.

0.1425 g Sbst.: 0.1493 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O. — 0.1100 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 752 mm).

C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 28.31, H 4.76, N 8.26. Gef. C 28.58, H 4.90, N 8.45.

2-Chlor-2-nitro-pentandiol 1,3,  
 $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ .

6.3 g Chlor-nitro-äthanol werden mit 3 g Propionaldehyd, wie oben beschrieben, kondensiert. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 2 Stdn. auf 45° erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie zuvor angegeben. Der Äther hinterläßt nach dem Verdampfen farblose Nadeln, die aus einer Mischung von Alkohol-Chloroform (1:3) umkrystallisiert werden. Schmp. 107° unter Zersetzung.

0.2034 g Sbst.: 0.2466 g CO<sub>2</sub>, 0.0970 g H<sub>2</sub>O. — 0.1142 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 751 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NCl. Ber. C 32.68, H 5.49, N 7.63. Gef. C 32.99, H 5.33, N 7.96.

2-Chlor-2-nitro-propanol-(1),  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{Cl})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ .

28 g getrocknete und feingepulverte Natriumverbindung des Chlor-nitro-äthanol's (kryst. mit 2 Mol. Äthylalkohol)<sup>10)</sup> werden in 120 ccm

<sup>7)</sup> A. 309, 1800 [1899], 318, 1 ff. [1901].    <sup>8)</sup> B. 53, 207 [1920].

<sup>9)</sup> B. 52, 901 [1919].    <sup>10)</sup> B. 56, 614 [1923].

Methylalkohol mit überschüssigem Jodmethyl (36 g) am Rückflußkühler 2 Stdn. auf dem Wasserbade vorsichtig zum gelinden Sieden erwärmt. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil des Jodnatriums aus; der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand in so viel Wasser, als zur Lösung des Jodnatriums erforderlich ist, aufgenommen und ausgeäthert. Die Aufarbeitung der ätherischen Lösung ist die gleiche wie zuvor. Schmp. 114°, Krystallisationsmittel Essigester-Chloroform (1:3).

0.1158 g Sbst.: 0.1096 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O. — 0.1618 g Sbst.: 14.2 ccm N (24°, 765 mm).  
C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>NCl. Ber. C 25.80, H 4.34, N 10.04. Gef. C 25.82 H 4.44, N 10.11.

2-Chlor-2-nitro-äthanol-nitrat,  
CH(Cl)(NO<sub>2</sub>).CH<sub>2</sub>.O.NO<sub>2</sub>.

12.5 g Chlor-nitro-äthanol werden in eine auf 14° gekühlte Mischung aus 13 g Salpetersäure (D. 1.4) und 25 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung (Innentemperatur 15—20°) und beständigem Rühren eingetropf. Nach 20 Min. ist die Reaktion beendet und die Abscheidung des Esters von der Abfallsäure praktisch vollständig. Man trennt im Scheidetrichter, wäscht das Öl bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser und trocknet mit geschmolzenem Chlorcalcium. Ausbeute fast quantitativ,  $d_{18}$  1.568. Der Ester stellt ein farbloses, in Wasser fast unlösliches Öl von stechendem Geruch dar und zeigt in frischem Zustande keine Reaktion auf Jodkalium-stärke-Papier. Zur Analyse wurde der Ester im Schiffchen auf feinem Kupferoxyd vorsichtig verbrannt.

0.1164 g Sbst.: 16 ccm N (18°, 767 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. N 16.43. Gef. N 16.27.

1-Chlor-1-nitro-äthylen, C(Cl)(NO<sub>2</sub>):CH<sub>2</sub>.

3 g 2-Chlor-2-nitro-äthanol-nitrat werden in einem Destillierkolben im Ölbad vorsichtig erhitzt. Bei einer Ölbadtemperatur von 60° beginnt die Dissoziation des Esters. Die Temperatur wird weiter langsam gesteigert, und die Zersetzung bei 150° vollendet. Das gebildete Chlor-nitro-äthylen wird aus dem Reaktionskolben bei einer Ölbadtemperatur von 170° abdestilliert und geht bei 149—151° als ein schweres Öl von fürchterlicher Reizwirkung auf die Augenschleimhaut über. Der Versuch wird viermal wiederholt. Das aus den vereinigten Destillaten gewonnene Öl wird mit Wasser gut gewaschen, in Äther aufgenommen, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert, Sdp.<sub>14</sub> 54—55°.

0.1338 g Sbst.: 15.8 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 13.03. Gef. N 13.43.

Ätherische Bromlösung wird augenblicklich entfärbt.

Durch Natriumbicarbonat wird das Chlor-nitro-äthylen in einigen Stunden zu einem festen Polymeren kondensiert. Um direkt das Polymere zu erhalten, verfährt man wie folgt: 4 g 2-Chlor-2-nitro-äthanol-nitrat werden mit überschüssiger Natriumbicarbonat-Lösung versetzt und sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen ist der stechende Geruch des Esters verschwunden und die Umwandlung in polymeres Chlor-nitro-äthylen vollständig geworden. Man saugt die schwach gelben, amorphen Flocken ab, wäscht mit verd. Alkohol und Wasser, löst in heißem Eisessig und fällt mit Wasser das Polymere wieder aus. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und schmilzt unter Zersetzung zwischen 126 und 130°, je nach der Art des Erhitzens. Rasch über freier Flamme erhitzt, verpufft es unter Kohleabscheidung.

Zur Analyse wurde das Polymere mit Natriumbichromat im Schiffchen verbrannt.

0.1556 g Sbst.: 0.1296 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.1012 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 765 mm).

0.1122 g Sbst.: 0.1470 g AgCl.

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 22.33, H 1.87, N 13.03, Cl 32.99. Gef. C 22.72, H 2.45, N 12.84, Cl 32.41.

Chlor-nitro-äthylen wurde auch aus dem 2-Chlor-2-nitro-äthylalkohol durch Wasserabspaltung gewonnen. Wir verfahren folgendermaßen:

6.7 g Chlor-nitro-äthanol werden in einem geräumigen Destillierkolben mit 7.2 g  $P_2O_5$  gemischt. Die Reaktion tritt von selbst ein; man steigert die Ölbadtemperatur allmählich auf  $170^\circ$  und destilliert das Chlor-nitro-äthylen ab. Die weitere Verarbeitung ist dieselbe wie bei der Darstellung aus dem Salpetersäure-ester; Sdp.<sub>14</sub>  $54^\circ$ .

### 53. W. Dilthey und O. Rauchhaupt: Zur Kenntnis der Metallsalz-Additionsprodukte an doppelt ungesättigte aromatische Ketone.

(Eingegangen am 13. Dezember 1923.)

Metallsalz-Addukte an Ketone vom Typus des Dibenzal-acetons enthalten gewöhnlich auf ein Mol Metallhalogenid ein oder mehrere Moleküle Keton, während Verbindungen von einem Mol Keton mit zwei oder mehr Molekülen Metallhalogenid bislang unbekannt sind. Ihre Existenz wäre für die Beurteilung der Frage, ob die Metallsalz-Addukte von den Säure-Addukten zu trennen sind, was bisher nicht mit Glück versucht wurde, von Bedeutung. Derartige Verbindungen aufzufinden, ist uns aber in Übereinstimmung mit den dahinzzielenden Bestrebungen von Vorländer und Eichwald<sup>1)</sup> nicht geglückt. Die von den genannten Autoren. beschriebene Quecksilberchlorid-Verbindung des Dianisal-acetons haben wir auch hergestellt, der Beschreibung jedoch nicht hinzuzufügen. Wir wandten uns dann den

#### Addukten mit Eisen(3)-chlorid

zu, von denen bisher unseres Wissens nur eins gefaßt wurde, nämlich Dibenzal-aceton-Eisenchlorid,  $(C_6H_5.CH:CH)_2CO \cdot FeCl_3$ , von Straus<sup>2)</sup>, welches durch Aufnahme von Chlorwasserstoff und Äther seine dem wasserfreien Eisenchlorid gleichende Farbe nach Rot hin aufhellt. Analoge Verbindungen beim Dianisal-aceton liegen nicht vor, obwohl es auf folgende Weise leicht gelingt, mit Eisen(3)-chlorid ein Addukt dieses Ketons zu erhalten: Man versetze eine gesättigte Lösung von Dianisal-aceton in Eisessig mit einer hochkonzentrierten Eisessig-Lösung von Eisenchlorid. Aus der braunen Lösung fallen alsbald tiefviolette, recht beständige Nadeln aus, die mit verd. Alkohol allerdings sehr bald unter Rückbildung des Ketons zerfallen. Sie enthalten auf zwei Moleküle Dianisal-aceton nur ein Mol Eisenchlorid trotz Überschuß an letzterem in der Lösung.

0.126 g Sbst.: 0.0159 g  $Fe_2O_3$ . — 4.802 mg Sbst.: 0.524 mg  $Fe_2O_3$ <sup>3)</sup>.

$[(p-)CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH)_2CO]_2 \cdot FeCl_3$ . Ber. Fe 7.47. Gef. Fe 7.62, 7.63.

Die Verbindung schmilzt gegen  $146^\circ$  unter Zersetzungserscheinungen, die sich schon weit vor dieser Temperatur zeigen.

Obwohl aus einer analog bereiteten Lösung von Dibenzal-aceton und Eisenchlorid nichts auskristallisieren wollte, blieb obiges Addukt nicht vereinzelt, da Anisal-[o-chlor-benzal]-aceton, welches wir aus Anisal-aceton und o-Chlor-benzaldehyd mit Alkali aus Alkohol in gelben Krystallen vom Schmp.  $109^\circ$  erhielten:

0.1598 g Sbst.: 0.0731 g AgCl. —  $C_{13}H_{15}O_2Cl$ . Ber. Cl 11.88. Gef. Cl 11.3,

<sup>1)</sup> B. 56, 1150 [1923].

<sup>2)</sup> B. 37, 3277 [1904]. Eine Mikro-Eisen-Bestimmung des Hrn. Dr. Behr entsprach obiger Zusammensetzung.

<sup>3)</sup> Die Mikro-Eisen-Bestimmung verdanken wir Hrn. Dr. Behr.