

411. Max Trénel und Rudolf Wilkendorf: Zur Kenntnis aliphatischer Nitro-alkohole (III).

[Aus d. Preuß. Geolog. Landesanstalt.]

(Eingegangen am 5. November 1924.)

In unserer ersten Mitteilung¹⁾ haben wir berichtet, daß bei der Darstellung des Dichlor-nitro-äthanol Tränen erregende Nebenprodukte erhalten werden. Dieselbe Beobachtung machten E. Schmidt und R. Wilkendorf²⁾ bei der Darstellung des 2-Halogen-2-nitro-propandiols-1.3.

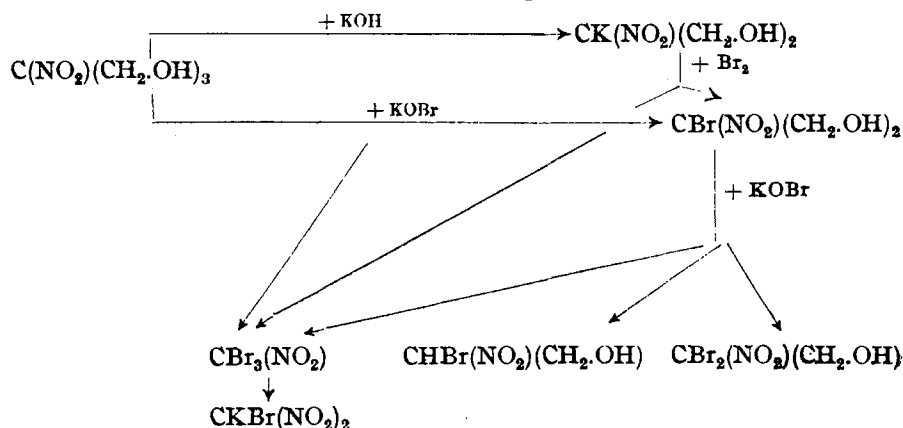
Da die Ausgangsmaterialien — das Natrium-Chlor-nitro-äthanol und das Natrium-Nitro-trimethylenglykol — alkalisch reagieren, so lag die Annahme nahe, daß die erwähnten Nebenprodukte durch Einwirkung von Hypohalogenitlauge entstehen. Wir ließen deshalb Hypobromitlauge auf Nitro-isobutylglycerin und auf 2-Halogen-2-nitro-propandiol-1.3 einwirken und stellten fest: 1. Das Endprodukt des durch Hypobromitlauge bewirkten oxydativen Abbaus ist Brompikrin, 2. die eingangs erwähnten Nebenprodukte sind identisch mit diesem Endprodukte.

Es gelang uns, folgende Verbindungen zu isolieren:

A. Beim Abbau des Nitro-isobutylglycerins: 1. Brompikrin, 2. 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3, 3. Brom-dinitro-methan-Kalium. — Auf die Bildung von Dinitro-paraffinen aus Mononitro-paraffinen hat schon ter Mer³⁾ aufmerksam gemacht. In unserem Falle ist das Bromdinitro-methan-Kalium wohl aus dem Brompikrin durch Einwirkung von abgespaltenem Nitrit entstanden zu denken. — Nach Fertigstellung dieser Arbeit entnehmen wir dem Chemischen Zentralblatt, daß L. Hunter⁴⁾ aus Brompikrin mittels Kaliumnitrit und Jodkalium die entsprechende Jodverbindung erhalten hat.

B. Bei entsprechender Behandlung des 2-Halogen-2-nitro-propandiols-1.3 wurden erhalten: 1. Brompikrin, 2. Monohalogen-nitro-äthanol, 3. Dihalogen-nitro-äthanol.

Die Zusammenhänge werden durch folgendes Schema veranschaulicht:



¹⁾ B. 56, 612 [1923].

²⁾ B. 52, 397 [1919], 55, 318 [1922].

³⁾ ter Mer, A. 181, 5 [1876]; vergl. auch Wieland und Sakellarios, B. 52, 904 [1919].

⁴⁾ C. 1924, II 1330; Soc. 125, 1480.

Bei der Darstellung der Halogen-nitro-äthanole mittels Hypohalogenitlauge braucht der abgespaltene Formaldehyd nicht durch Nitro-methan gebunden zu werden. Bei der Einwirkung von Bromlauge auf 2-Chlor-2-nitro-propandiol-1.3 entsteht Chlor-brom-nitro-äthanol.

Um bei der Darstellung des Ausgangsmaterials (Natrium-Nitro-trimethylenglykol) Methylalkohol zu sparen, verwendeten wir 94-proz. Äthylalkohol. Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich die Verbindungen — das Natrium-Nitro-trimethylenglykol und das Natrium-Chlor-nitro-äthanol — mit 2 Mol. bzw. 1 Mol. Wasser grobkrystallinisch aus und lassen sich deshalb leichter verarbeiten.

Hrn. E. Schmidt (München) sprechen wir für Überlassung des Arbeitsgebietes unsern besten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

4 g Nitro-isobutylglycerin, gelöst in 20 ccm Wasser, werden mit der berechneten Menge Bromlauge (3 Mol.) unter Kühlung versetzt. Man läßt über Nacht stehen und fügt soviel Brom hinzu, bis die Lösung schwach gelb gefärbt ist. Unter starker Erwärmung trübt sich die Flüssigkeit, es fällt ein schweres Öl aus, das im Scheidetrichter getrennt und mit verd. Kalilauge gewaschen wird. Man nimmt in Äther auf, der wie früher beschrieben⁶⁾ aufgearbeitet wird. Sdp.₁₂ 78°. Nach erneuter Destillation ist das Produkt analysenrein.

0.1778 g Sbst.: 0.0300 g CO₂, 0.0038 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 7.95 ccm N (20°, 748.6 mm).

CO₂NBr₂. Ber. C 4.03, H 0.00, N 4.74. Gef. C 4.60, H 0.23, N 4.54.

Der Versuch wurde mit 100 g Nitro-isobutylglycerin wiederholt und verlief folgendermaßen: 100 g Nitro-isobutylglycerin werden in 300 ccm Wasser gelöst und unter Kühlen und Rühren Bromlauge eingetropft, die aus 152 ccm 50-proz. Kalilauge und 70 ccm Brom hergestellt war. Unter starker Erwärmung entwickeln sich Tränen erregende Dämpfe. Die Lösung färbt sich blutrot (Alkylnitrosäuren?). Man kühlt auf 15° ab und gibt tropfenweise 36 ccm Brom hinzu. Das ausgeschiedene Öl wird, wie vorher beschrieben, weiter behandelt. Beim Waschen des Äthers mit 50-proz. Kalilauge scheidet sich ein gelbes, hochexplosives Kaliumsalz aus, dessen Totalanalyse auf Brom-dinitromethan-Kalium stimmt. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit gelber Farbe löslich und gibt in konz. Lösung mit Silbernitrat feine, gelbe, explosive Nadeln, die sich an der Luft stahlblau färben.

0.1390 g Sbst.: 0.0360 g CO₂, 0.0166 g H₂O. — 0.1337 g Sbst.: 14.4 ccm N (19°, 749 mm). — 0.1069 g Sbst.: 0.0904 g AgBr. — 0.1084 g Sbst.: 0.0908 g AgBr. — 0.1713 g Sbst.: 0.0647 g K₂SO₄.

CO₂N₂BrK + 1 H₂O (?). Ber. C 5.32, H 0.90, N 12.43, Br 35.46, K 17.31.
Gef. „ 7.0, „ 1.25, „ 12.38, „ 35.99, 35.65, „ 16.95.

Wegen der Empfindlichkeit der Substanz war eine direkte Bestimmung des Krystallwassers unmöglich. Die Verarbeitung des Äthers ergibt 14 g Brompikrin vom Sdp.₁₇ 85°. Der wäßrige Rückstand im Scheidetrichter enthält 45 g 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3.

Einwirkung von Hypobromitlauge auf 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3.

Zu diesem Versuch wurde das beim vorher beschriebenen Versuch erhaltene 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3 verwendet. 45 g der Verbindung, gelöst in

⁶⁾ z. B. bei Herstellung des 2.2-Dichlor-2-nitro-äthanoles, B. 56, 617 [1923].

130 ccm Wasser, werden mit einer Auflösung von 13 ccm Brom in 70 ccm 50-proz. Kalilauge, wie vorher beschrieben, versetzt. Bei vorsichtigem weiteren Bromzusatz schlägt die tiefrote Farbe der Lösung (Nitrolsäuren?) in Hellgelb um, und es fällt ein schweres Öl aus; dieses wird in Äther aufgenommen und im Scheidetrichter mit konz. Kalilauge gewaschen. Dabei bildet sich unter Erwärmung ein rotgelber Niederschlag, dessen K-Bestimmung das Kaliumsalz des 2-Brom-2-nitro-äthanolis anzeigt.

0.0540 g Sbst.: 0.0355 g K_2SO_4 . — $C_2H_4O_3NBrK_2 + 1 H_2O$. Ber. K 29.60. Gef. K 29.50.

Der Niederschlag wird in Wasser gelöst und mit verd. Essigsäure neutralisiert. Das ausfallende schwere Öl wird wie üblich verarbeitet. Sdp.₁₆ 114°.

0.2888 g Sbst.: 19.5 ccm N (16°, 750 mm). — $C_2H_4O_3NBr$. Ber. N 8.42. Gef. N 7.78.

Die Aufarbeitung des getrockneten Äthers ergibt zwei Fraktionen vom Sdp.₁₆ 80—90° (9 g) und Sdp.₁₆ 114—118° (6 g). Die erste Fraktion wird in Äther mit Kalilauge gewaschen und von neuem destilliert. Sdp.₁₆ 83—84°. Nach chemischen Eigenschaften und Analyse liegt Brompikrin vor.

0.2140 g Sbst.: 9.1 ccm N (18°, 764 mm). — 0.2961 g Sbst.: 0.5471 g AgBr. — 0.2950 g Sbst.: 0.5486 g AgBr.

CO_2NBr_2 . Ber. N 4.74, Br 80.51. Gef. N 5.00, Br 78.62, 79.14.

Die wiederholte Destillation der zweiten Fraktion zeigte den Siedepunkt des Dibrom-nitro-äthanolis, Sdp.₁₆ 118°.

0.1325 g Sbst.: 6.8 ccm N (19°, 760 mm). — $C_2H_3O_3NBr_2$. Ber. N 5.62. Gef. N 5.86.

Das Öl ruft schmerzhafte Blasen auf der Haut hervor und zerfällt mit Kalilauge spontan unter stürmischer Kohlenoxyd-Entwicklung und KCl-Abscheidung, wie wir es in einer früheren Mitteilung vom Dichlor-nitro-äthanol berichtet haben⁶⁾. In einem Fall gelang es, den Niederschlag vor dem Zerfall abzufiltrieren, beim Absaugen auf der Nutsche explodierte er jedoch unter Flammerscheinung. Zur weiteren Identifizierung wurde die Acetylverbindung hergestellt⁷⁾. Sdp.₁₇ 114—115°.

Abbau des 2-Chlor-2-nitro-propandiols-1.3 mit Hypochloritlauge.

15 g der Verbindung, gelöst in 100 ccm Wasser, werden mit 200 ccm einer 10-proz. Hypochloritlösung und 20 ccm konz. Natronlauge versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. neutralisiert man mit Essigsäure und äthert aus. Aufarbeitung wie vorhin. Sdp.₁₅ 102°. Der Rückstand im Kolben erstarrt in den charakteristischen Drusen des Ausgangsmaterials. Ausbeute 4 g. Das Produkt ist jedoch nicht analysenrein, sondern durch eine höher chlorierte Verbindung verunreinigt.

0.1533 g Sbst.: 0.2108 g AgCl. — 0.2234 g Sbst.: 18.2 ccm N (18°, 771 mm).

$C_2H_4O_3NCl$. Ber. Cl 28.27, N 11.16. $C_2H_3O_3NCl_2$. Ber. Cl 44.33, N 8.76.

Gef. Cl 34.02, N 9.33.

Der entsprechende Abbau mit Bromlauge zeigt, daß die Verunreinigung auf Dihalogen-nitro-äthanol zurückzuführen ist.

15 g des Ausgangsmaterials, in 50 ccm Wasser gelöst, werden mit einer Lösung von 5 ccm Brom in 22 ccm 50-proz. Kalilauge versetzt. Die weitere Verarbeitung ist die übliche. Sdp.₁₅ 116°. Durch alkohol. Natronlauge wird das Öl unter CO-Entwicklung und Abscheidung von Brom- und Chlornatrium stürmisch zersetzt. Halogen-Bestimmung und Eigenschaften weisen auf ein 2-Hal-2-nitro-äthanol.

⁶⁾ B. 56, 620 [1923].

⁷⁾ B. 56, 619 [1923].

0.1479 g Sbst.: 0.2187 g AgHal. — 0.1658 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 755 mm).
 $C_2H_3O_3NClBr$. Ber. Hal 56.46, N 6.86. Gef. Hal 51.53, N 7.47.

Darstellung von 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3 in wäßrigem Medium.

Das Ausgangsmaterial — das Natrium-Nitro-trimethylenglykol — wurde in Abänderung früherer Angaben⁸⁾ wie folgt gewonnen:

30.5 g Nitro-methan, gelöst in 150 ccm 94-proz. Alkohol, werden mit 30 g feingepulvertem Paraformaldehyd versetzt und unter Kühlung mit Wasser von etwa 15° eine Lösung von 13 g Natrium in 300 ccm 94-proz. Alkohol eingetropft. Ausbeute: 90 g krystallwasser-haltige Verbindung.

Man löst in 600 ccm Wasser und gibt unter Köhlen und Rühren langsam 79 g Brom hinzu. Das ausgeschiedene Öl (Brompikrin) wird mit Wasserdampf abgeblasen und wie üblich aufgearbeitet. Sdp.₁₄ 79°. Es ist sogleich analysenrein. Ausbeute 12 g.

0.2306 g Sbst.: 0.0384 g CO₂. — 0.1743 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 763 mm). — 0.2552 g Sbst.: 0.4808 g AgBr.

CO₂NBr₃. Ber. C 4.03, N 4.74, Br 80.51. Gef. C 4.54, N 4.72, Br 80.17.

Der Rückstand der Dampf-Destillation wird von geringen flockigen Ausscheidungen abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Aus dem 110 g betragenden Rückstand (Bromverbindung + NaBr) konnten durch Äther-Extraktion 50 g 2-Brom-2-nitro-propandiol-1.3 frei von reizenden Beimengungen erhalten werden.

Die Darstellung des 2-Chlor-2-nitro-propandiols-1.3 wurde entsprechend ausgeführt. Das mit Wasserdampf abgeblasene Öl zeigte den Siedepunkt 29° bei 14 mm, doch konnten keine auf das erwartete Chlorpikrin stimmenden Analysenzahlen erhalten werden.

Bei langsamer Verdunstung des NaCl-haltigen Wassers scheidet sich das Chlor-nitropropandiol in großen Doppelpyramiden von 1 cm Kantenlänge aus, Misch-Schmp. 114°.

Hr. Dr. Seifert, Assistent am Mineral-petrographischen Institut der Universität Berlin, hatte die Freundlichkeit, mir folgende kristallographische Angaben zu machen: Die großen Krystalle waren zur Winkelmessung schlecht geeignet, da sie schon trübe geworden waren. Der Versuch, Krystalle desselben Habitus aus Kochsalzlösung zu reproduzieren, ergab bisher nur einen solchen Krystall; in der Regel krystallisiert die Verbindung aus den verschiedenen Lösungsmitteln in feinen Nadeln oder Spießen.

Krystallform: rhombisch. — Achsenverhältnis a : b = 0.918 ± 0.023, c : b = 0.816 ± 0.014. — Formen {111} — Flächenwinkel:

(111) : (111) = 62° 57' ± 33', (111) : (111) = 68° 40' ± 26', (111) : (111) = 78° 57 $\frac{1}{2}$ ' ± 50'.

Spaltbarkeit || (010). — Starke Doppelbrechung. — Optische Achsenebene (100), optisch negativ.

Natrium-Chlor-nitro-äthanol + 1 H₂O.

30.5 g Chlor-nitro-propandiol werden in 140 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und eine Auflösung von 9.5 g Natrium in 160 ccm 96-proz. Alkohol dazugegeben. Man erwärmt im Wasserbad vorsichtig bis 45° und stellt $\frac{1}{2}$ Stde. in Eis. Die Verbindung scheidet sich rein weiß ab. Ausbeute 28 g = 75 % d. Th.

⁸⁾ Erich Schmidt und Rudolf Wilkendorf, B. 52, 395 [1919]; Rudolf Wilkendorf und Max Trénel, B. 56, 614 [1923].

0.1911 g Subst.: 0.1429 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{NCINa}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. Na 24. 53. Gef. Na 24.22.

Die entsprechende aus absolutem Alkohol hergestellte Verbindung ergab folgendes Analysenresultat:

0.1585 g Subst.: 0.0972 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{CINa}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ber. Na 17.81. Gef. Na 17.60.

412. W. Manchot und J. König: Über Verbindungen von Kohlenoxyd mit Rutheniumsalsen.

[Aus d. Anorg. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 15. November 1924.)

Meine Studien über die Verbindungen des Kohlenoxyds mit Eisen¹⁾-, Kupfer²⁾- und Quecksilbersalzen³⁾ führten zu der Frage, ob nicht Salze von mehr Elementen, als bisher bekannt geworden ist, Kohlenoxyd addieren. In Verfolgung dieses Gedankens haben wir kürzlich gefunden, daß Silbersalze⁴⁾ unter bestimmten Bedingungen Kohlenoxyd addieren. Zuzufolge den nachstehenden Versuchen kommt jetzt das Ruthenium neu hinzu.

Joly⁵⁾ hat i. J. 1892 gefunden, daß die Chlorierung von Ruthenium-Metall viel besser vonstatten geht, wenn dem Chlor Kohlenoxyd beigelegt ist. Er hat auch die Vermutung ausgesprochen, daß diese Erleichterung des Chlor-Angriffes durch die Entstehung einer Kohlenoxyd-Verbindung verursacht sei; aber, obgleich seitdem eine ganze Anzahl von Forschern die Chlorierung von Ruthenium unter Beimischung von Kohlenoxyd benutzt haben, ist etwas Bestimmtes über die Rolle, welche das Kohlenoxyd hierbei spielt, nicht bekannt geworden.

Wir haben nun gefunden, daß die Trihalogenide des Rutheniums, RuX_3 , bei etwa 250° Kohlenoxyd aufnehmen, wobei Verbindungen vom Typus $\text{RuX}_2(\text{CO})_2$ entstehen. Es wird also bei der Reaktion ein Halogenatom abgespalten: $\text{RuX}_3 + 2 \text{CO} = \text{RuX}_2(\text{CO})_2 + \text{X}$.

Diese Umsetzung erfolgt glatt und quantitativ bei dem Trijodid RuJ_3 , etwas weniger glatt und meist nicht vollständig bei dem Tribromid RuBr_3 , sehr langsam und unvollständig bei dem Trichlorid RuCl_3 . Letzteres hängt wohl damit zusammen, daß das Chlor entsprechend seiner größeren Affinität der Abspaltung am meisten Widerstand entgegengesetzt. Auch Lösungen des Chlorides und Bromides in Wasser oder Alkohol nehmen Kohlenoxyd auf (vergl. unten).

Beschreibung der Versuche.

Rutheniumdijodid-Kohlenoxyd, $\text{RuJ}_2(\text{CO})_2$.

Rutheniumtrijodid, nach Angaben von Gutbier⁶⁾ durch Umsetzen von Trichlorid mit Jodkalium bereitet, wird im Kohlenoxyd-Strom allmählich auf 250° erhitzt. Ab ca. 130° treten Joddämpfe auf, die bei weiterer Temperatursteigerung zunehmen. Bei ca. 240—250° wird die Jod-Entwicklung sehr stark, und die ursprünglich samtschwarze Substanz verwandelt sich in kurzer Zeit in ein ockerfarbiges Pulver. Damit ist die Jod-Abspaltung

¹⁾ B. 45, 2869 [1912], 46, 3514 [1913].

²⁾ A. 359, 100 [1908].

³⁾ B. 53, 984 [1920], 54, 571 [1921].

⁴⁾ B. 57, 1157 [1924].

⁵⁾ C. r. 114, 291 [1892].

⁶⁾ Z. a. Ch. 45, 166 [1905].