

schlag ab (etwa 0.04 g), der aus kochendem Wasser umkrystallisiert wurde. Die Verbindung erscheint aus Wasser in kleinen Blättchen, die in kaltem Wasser und üblichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Sie löst sich in Ätzlaugen und starken Mineralsäuren und wird aus den alkalischen Lösungen durch Kohlensäure gefällt. Schmp. 267° ohne Zersetzung.

5.860 mg Sbst.: 14.952 mg CO₂, 2.413 mg H₂O. — 5.052 mg Sbst.: 0.746 ccm N (23°, 754 mm).

C₁₀H₈ON₂. Ber. C 69.73, H 4.69, N 16.28. Gef. C 69.59, H 4.61, N 16.38.

Die Verbindung erwies sich identisch mit einem synthetisch aus 6-Phenyluracil gewonnenem 6-Phenyl-4-oxy-pyrimidin (V)⁵⁾. Die Mischprobe beider Verbindungen schmolz scharf bei 267°.

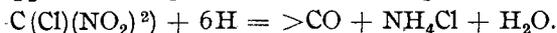
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

69. Erich Schmidt und Alfons Ascherl: *Synthese von α -Oxy-ketonen (I).*

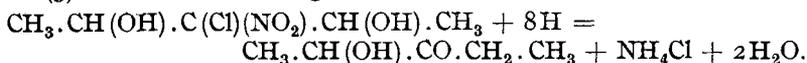
[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15 Dezember 1924.)

Im Anschluß an die Untersuchungen über Nitro-glykole¹⁾ haben wir beobachtet, daß die >C(Cl)(NO₂)-Gruppe durch katalytische Reduktion in die >CO-Gruppe nach folgendem Schema übergeführt wird:



Diese Reaktion kann zu einer bisher unbekanntem Synthese von α -Oxy-ketonen dienen. So erhält man aus 3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4) durch Aufnahme von 8 Atomen Wasserstoff das Pentanol-(2)-on-(3) nach der Gleichung:



Nach gleicher Reaktion erhält man: aus 2-Chlor-2-nitro-butandiol-(1.3), CH₃.CH(OH).C(Cl)(NO₂).CH₂.OH, das Butanol-(1)-on-(2)³⁾ und aus 2-Chlor-2-nitro-pentandiol-(1.3), CH₃.CH₂.CH(OH).C(Cl)(NO₂).CH₂.OH, das Pentanol-(1)-on-(2).

Auf Grund der Molekularrefraktion ist für:

Pentanol-(2)-on-(3) die Oxo-Form CH₃.CH₂.CO.CH(OH).CH₃ (I),

Butanol-(1)-on-(2) die Cyclo-Form CH₃.CH₂.C(OH).CH₂ (II),

Pentanol-(1)-on-(2) die Cyclo-Form CH₃.CH₂.CH₂.C(OH).CH₂ (III)

anzunehmen.

Bemerkt sei noch, daß das Osazon des Oxy-ketons (I) identisch ist mit dem des Pentandions-(2.3) bzw. Pentanol-(3)-ons-(2). Von diesem Osazon

⁵⁾ Darüber werde ich besonders berichten.

¹⁾ E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 55, 316ff. [1922].

²⁾ Die Formulierung >C(Cl)(NO₂), die Schwierigkeiten für das Verständnis der Reaktion bietet (vielleicht Reduktion und Hydrolyse: >C(Cl)(NO₂) → >C(Cl)(NH₂) → >C:NH → >C:O), ist vorbehalten.

³⁾ A. Kläug, Bl. [3] 35, 209ff. [1906].

unterscheidet sich das Osazon des isomeren Ketols (III). Somit ist die Konstitution der von uns dargestellten Verbindungen sichergestellt.

Beschreibung der Versuche.

Die nachstehend beschriebenen Oxy-ketone werden folgendermaßen gewonnen: Etwa $\frac{1}{20}$ Mol Chlor-nitro-Verbindung wird in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 3 g palladiertem Bariumsulfat (Palladiumgehalt 5%) in der Schüttel-Ente hydriert. Ist die Wasserstoff-Aufnahme, deren durchschnittliche Geschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff 1–3 Min. beträgt, nach 3–5 Stdn. beendet, so wird die gegenüber Lackmus saure Lösung vom Katalysator durch Filtrieren getrennt, mit Chlornatrium gesättigt und etwa 15 Stdn. im Extraktionsapparat für Flüssigkeiten nach Kempf mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des über Natriumsulfat getrockneten Äthers hinterbleibt das Oxy-ke-ton, das durch Destillation unter vermindertem Druck neben wenig Vorlauf und geringem Kolbenrückstand rein erhalten wird.

Die dargestellten Oxy-ke-tone reduzieren Fehlingsche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Das als Ausgangsmaterial dienende

3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4)⁴⁾

wird nach folgendem abgeänderten Verfahren dargestellt: Nach der Kondensation wird das Reaktionsgemisch nach 6-stdg. Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur mit Kochsalz gesättigt, alsdann durch Eis-Kochsalz abgekühlt. Das abgeschiedene Öl ist über Nacht größtenteils krystallisiert. Die abgesaugte Verbindung, auf Ton ausgebreitet und im Exsiccator getrocknet, schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren bei 113–114°. Dieser Reinheitsgrad genügt zur Reduktion.

Pentanol-(2)-on-(3) (I)⁵⁾

erhält man durch Reduktion von 9,3 g 3-Chlor-3-nitro-pentandiol-(2.4) (Schmp. 113–114°) in einer Ausbeute von 3,1 g (= 60% d. Th.). Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 11 mm Druck innerhalb 45–48° (F. i. D., Ölbad etwa 65°) als farbloses, analysenreines Öl über.

o.1672 g Sbst.: 0.3594 g CO₂, 0.1497 g H₂O.

C₅H₁₀O₂. Ber. C 58.79, H 9.87. Gef. C 58.64, H 10.02⁶⁾.

$n_D^{20} = 1.4218$; $d_4^{20} = 0.9692$.

M_D (Oxo-Form: C₅H₁₀O·O·). Ber. 26.82. Gef. 26.75.

M_D (Cyclo-Form: C₅H₁₀O·O). Ber. 26.26.

Nach 1-stdg. Erwärmen von Oxy-ke-ton mit überschüssigem Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung bei Wasserbad-Temperatur beginnt Krystallisation des Osazons, die durch Eiskühlung vervollständigt wird. Die Verbindung, auf Ton abgepreßt und getrocknet, schmilzt nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol und wenig Wasser bei 167°⁷⁾.

⁴⁾ E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 55, 320 [1922].

⁵⁾ Bearbeitet von Hrn. Hermann Lutze.

⁶⁾ Die C-H-Bestimmung wurde unter Verwendung von Kaliumdichromat ausgeführt.

⁷⁾ vergl. H. v. Pechmann und F. Dahl, B. 23, 2426 [1890]. — Nach I. Pastureau, Bl. [4] 5, 228 [1909]; C. 1909, I 1315, bildet sich Pentanol-(2)-on-(3) aus Diäthylketon und Wasserstoffsperoxyd in schwefelsaurer Lösung. Das Ketol, von dem keine Konstanten angegeben sind, wird durch das Osazon charakterisiert. Diese nach Pastureau bei 136° schmelzende Verbindung müßte mit dem Osazon des Pentandions-(2.3) bzw. Pentanol-(3)-ons-(2) identisch sein, das jedoch bei 167° schmilzt.

Butanol-(1)-on-(2) (II)⁸⁾

erhält man durch Reduktion von 8.5 g 2-Chlor-2-nitro-butandiol-(1.3)⁹⁾ (Schmp. 93⁰)¹⁰⁾ in einer Ausbeute von 2.3 g (= 52% d. Th.). Nochmals destilliert geht die Verbindung unter 11 mm Druck innerhalb 43–45⁰ (F. i. D., Ölbad etwa 70⁰) als farbloses analysenreines Öl über.

$$n_D^{20} = 1.4189; d_4^{20} = 1.0272^{11)}$$

M_D (Cyclo-Form: C₄H₈O·O[·]). Ber. 21.64. Gef. 21.65.

M_D (Oxo-Form: C₄H₈O·O[·]). Ber. 22.21.

Das Osazon, in der für das zuvor erwähnte Osazon beschriebenen Weise dargestellt, wird zwecks Umkrystallisieren in 96-proz. Alkohol unter Erwärmen gelöst und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die zweimal umgelöste Verbindung sintert bei 115–116⁰)¹²⁾.

Pentanol-(1)-on-(2) (III)

erhält man durch Reduktion von 9.3 g 2-Chlor-2-nitro-pentandiol-(1.3)¹³⁾ (Schmp. 108⁰)¹⁴⁾ in einer Ausbeute von 2.8 g (= 54% d. Th.). Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 11 mm Druck innerhalb 54–56⁰ (F. i. D., Ölbad etwa 80⁰) als farbloses, analysenreines Öl über.

$$n_D^{20} = 1.4234; d_4^{20} = 0.9860^{15)}$$

M_D (Cyclo-Form: C₅H₁₀O·O[·]). Ber. 26.26. Gef. 26.38.

M_D (Oxo-Form: C₅H₁₀O·O[·]). Ber. 26.82.

Nach 5-stdg. Erwärmen der wäßrigen Lösung von 1 g Oxy-keton (1 Mol), 8.7 g Phenyl-hydrazin-Hydrochlorid (6 Mol) und 10 g kryst. Natriumacetat bei Wasserbad-Temperatur erstarrt das ölige Osazon beim Abkühlen zu einer zähen Masse, die nach dem Abpressen auf Ton fest wird. Die zweimal aus warmem, etwa 90-proz. Alkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 110–111⁰. Das Osazon ist nicht lagerbeständig.

0.0984 g Sbst.: 18.4 ccm N (18⁰, 705 mm Hg). — C₁₇H₂₀N₄. Ber. N 19.99. Gef. N 20.00

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

⁸⁾ A. Kling, Bl. [3] 35, 209ff. [1906].

⁹⁾ R. Wilkendorf und M. Trénel, B. 57, 307 [1924].

¹⁰⁾ Dieser Reinheitsgrad genügt zur Reduktion.

¹¹⁾ Brechungsindex und Dichte wurden sofort nach der Destillation bestimmt.

¹²⁾ L. Wolff und C. Erbstein, A. 288, 20 [1895].

¹³⁾ R. Wilkendorf und M. Trénel, B. 57, 307 [1924].

¹⁴⁾ Dieser Reinheitsgrad genügt zur Reduktion.

¹⁵⁾ Brechungsindex und Dichte wurden sofort nach der Destillation bestimmt.