

**440. Erich Schmidt, Alfons Ascherl und Ludwig Mayer:  
Zur Kenntnis aliphatischer Nitro-alkohole.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 22. September 1925.)

Die katalytische Reduktion des Nitro-trimethylenglykols zu Amino-trimethylenglykol wird durch Zusatz der molekularen Menge Oxalsäure überraschend beschleunigt<sup>1)</sup>. Weitere Untersuchungen über die Reduktion aliphatischer Nitro-alkohole ergaben, daß außer der Oxalsäure auch die Essigsäure die gleiche Wirkung ausübt.

Die Reduktionsmethode, nach der aus Nitro-trimethylenglykol fast quantitativ die entsprechende Aminoverbindung entsteht, läßt sich aber auf Verbindungen mit primär gebundener Nitrogruppe nicht ohne weiteres übertragen. Denn diese werden unter den geschilderten Bedingungen in Hydroxylaminoverbindungen übergeführt, bzw. in ein Gemisch derselben mit Aminoverbindungen.

Aufgabe vorliegender Arbeit ist es, die Vorschriften wiederzugeben, nach denen aus Nitro-alkoholen durch katalytische Reduktion die Reindarstellung von Hydroxylamino-alkoholen gelingt, und die Bildung von Amino-alkoholen vermieden wird. Hierfür bedarf es, abgesehen von den jeweils am günstigsten wirkenden Säuren, Essig- bzw. Oxalsäure, besonderer Konzentrationsbedingungen der Ausgangsmaterialien in geeigneten Lösungsmitteln.

Nachstehende Nitroverbindungen werden zu den entsprechenden Hydroxylaminoderivaten folgendermaßen reduziert:

In wäßriger oxalsaurer Lösung (0.1 Mol. Nitroverbindung in 77 ccm Wasser): Nitro-methan, 2-Nitro-äthanol-(1)<sup>2)</sup>, 1-Nitro-propanol-(2);

in Lösung von 96-proz. Alkohol: bei Anwesenheit von Oxalsäure 1-Nitro-butanol-(2), 1-Nitro-pentanol-(2), nach Zusatz von Essigsäure 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4).

In wäßrig-alkoholischer Lösung: bei Gegenwart von Oxalsäure 4-Nitro-2-methyl-butanol-(3), in Anwesenheit von Essigsäure 1-Nitro-octanol-(2).

Als Ursache dieser eigenartigen Reduktionsbedingungen nehmen wir eine für die Hydroxylamin-Bildung jeweils optimale Wasserstoff-ionen-Konzentration des Reaktionsgemisches an.

Die Hydroxylaminoverbindungen wurden als Oxalate in Ausbeuten von 69—98% gewonnen.

An den Vorversuchen zu dieser Abhandlung beteiligten sich die HHrn. Rudolf Kühn und Hermann Lutze.

### **Beschreibung der Versuche.**

#### **I.**

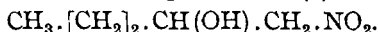
Die zur Reduktion verwandten Nitro-alkohole waren bis auf das nachstehend beschriebene 1-Nitro-pentanol-(2) bekannt. Die für die Dar-

<sup>1)</sup> E. Schmidt und R. Wilkendorf, B. 52, 391, 398 [1919]; vergl. B. 55, 321 [1922]; E. Ott und K. Zimmermann, A. 425, 326, 328 [1921].

<sup>2)</sup> R. Wilkendorf und M. Trénel, B. 56, 613, 619 [1923].

stellung von 4-Nitro-2-methyl-butanol-(3) und 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4) wiedergegebenen Vorschriften sollen die Mängel der seitens L. Henry, sowie L. Bouveault und A. Wahl gemachten Angaben beseitigen.

1-Nitro-pentanol-(2),



Zu einer eisgekühlten Mischung von 14.4 g frisch destilliertem<sup>3)</sup> *n*-Butyraldehyd, 12.2 g Nitro-methan und 60 ccm Wasser werden unter lebhaftem Schütteln 25.8 ccm 33-proz. Kalilauge portionsweise hinzugefügt. Nach Zugabe der gesamten Laugenmenge entsteht eine gelbliche, klare Lösung, die ausgeäthert wird. Nach Abheben der ätherischen Schicht wird das Reaktionsgemisch nach Hinzufügen von Eisstücken mit der molekularen Menge sehr verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung bis zur sauren Reaktion versetzt. Das abgeschiedene gelbliche Öl wird ausgeäthert und die ätherische Schicht nach Waschen mit Kochsalz-Lösung über Natriumsulfat getrocknet.

Im Vakuum bei etwa 2 mm destilliert, werden 19 g (= 71%) Nitropentanol als schwach gelb gefärbtes Öl neben 1 g Vorlauf und geringem Kolbenrückstand erhalten. Nochmals destilliert, geht die Verbindung unter 3 mm Druck bei 87–88° (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa 110°) als farbloses, analysenreines Öl über.

$$n_D^{20} = 1.4421; d_4^{20} = 1.0847.$$

$$M_D(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}_2). \text{ Ber. } 32.43^4). \text{ Gef. } 32.47.$$

4-Nitro-2-methyl-butanol-(3)<sup>5)</sup>.

In der gleichen Weise erhält man aus 24 g frisch destilliertem<sup>3)</sup> Isobutyraldehyd, 20.3 g Nitro-methan und 70 ccm Wasser nach Zugabe von 43 ccm 33-proz. Kalilauge eine gelbe, fast klare Lösung. Das Reaktionsgemisch wird, wie zuvor beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Destillation unter vermindertem Druck werden neben 1 g Vorlauf und geringem Kolbenrückstand 30 g (= 67.5% d. Th.) farbloses, analysenreines Nitro-methylbutanol erhalten.

$$\text{Sdp.}_4 \text{ } 83\text{--}84^\circ \text{ (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa } 115^\circ).$$

5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4)<sup>6)</sup>.

Aus 28.7 g frisch destilliertem<sup>3)</sup> Isovaleraldehyd, 20.3 g Nitro-methan und 100 ccm Wasser erhält man nach Zugabe von 43 ccm 33-proz. Kalilauge eine fast klare Lösung. Das Reaktionsgemisch wird, wie zuvor angegeben, aufgearbeitet. Ausbeute an farblosem Nitro-methyl-pentanol 31.8 g (= 64.5% d. Th.), neben 0.5 g Vorlauf und braunem Kolbenrückstand.

$$\text{Sdp.}_{2[6]} \text{ } 90\text{--}91 \text{ [} 99\text{--}100]^9, \text{ (F. i. D., Ölbad-Temp. etwa } 115 \text{ [} 120\text{--}125]^9).$$

$$n_D^{20} = 1.4433; d_4^{20} = 1.0519.$$

$$M_D(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ONO}_2). \text{ Ber. } 37.05^4). \text{ Gef. } 37.10.$$

<sup>3)</sup> im Wasserstoff-Strom.

<sup>4)</sup> Zur Berechnung von  $M_D$  ist für die  $\text{NO}_2$ -Gruppe der Wert 6.72 den Physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen.

<sup>5)</sup> vergl. L. Henry, C. 1897, II 337.

<sup>6)</sup> vergl. L. Bouveault und A. Wahl, Bl. [3] 29, 644 [1903].

## II.

Nachstehende Reduktionen wurden unter Verwendung von palladiertem Bariumsulfat (Palladium-Gehalt 5%)<sup>7)</sup> als Katalysator in einer Schüttel-Ente ausgeführt.

Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme werden die Reaktionsgemische der vier folgenden Hydroxylaminoderivate in gleicher Weise aufgearbeitet, nämlich durch Filtrieren vom Katalysator befreit, und im Vakuum bei einer Bad-Temperatur von 40° eingedampft. Aus den als Rückstand verbleibenden Krystallen erhält man nach Umlösen aus heißem 96-proz. Alkohol und Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung die analysenreinen Oxalate.

Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte der beschriebenen Oxalate wurden durch langsames Erhitzen Grad für Grad ermittelt.

Hydroxylamino-methan-Oxalat<sup>8)</sup>,  
 $[\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Eine Lösung von 6.1 g Nitro-methan und 6.3 g kryst. Oxalsäure in 77 ccm Wasser wird nach Zusatz von 1 g Katalysator hydriert. Durchschnittliche Aufnahmegeschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 8 Minuten. Zum Umlösen sind 20 ccm 96-proz. Alkohol erforderlich. Ausbeute 9 g (= 93% d. Th.) analysenreines Oxalat. Schmp. 158° (unter Zersetzung).

0.2159 g Sbst.: 29.4 ccm N (50-proz. KOH, 18°, 723 mm Hg). — 0.3178 g Sbst.: 0.0970 g CaO.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ . Ber. N 15.22,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  48.89. Gef. N 15.20,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  49.00.

1-Hydroxylamino-propanol-(2)-Oxalat,  
 $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Eine Lösung von 10.5 g 1-Nitro-propanol-(2) und 6.3 g kryst. Oxalsäure in 77 ccm Wasser wird nach Zusatz von 2 g Katalysator hydriert. Durchschnittliche Aufnahmegeschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 15 Minuten. Zum Umlösen sind 50 ccm 96-proz. Alkohol erforderlich. Ausbeute an analysenreinem Oxalat 11 g (= 81% d. Th.). Schmp. 111° (unter Zersetzung).

0.2375 g Sbst.: 22.45 ccm N (50-proz. KOH, 21°, 713 mm Hg). — 0.4005 g Sbst.: 0.0823 g CaO.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. N 10.29,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  33.07. Gef. N 10.30,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  32.99.

1-Hydroxylamino-butanol-(2)-Oxalat,  
 $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Eine Lösung von 6 g 1-Nitro-butanol-(2) und 3.15 g kryst. Oxalsäure in 25 ccm 96-proz. Alkohol wird nach Zusatz von 1.3 g Katalysator hydriert. Durchschnittliche Aufnahmegeschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 7 Minuten. Ausbeute an analysenreinem Oxalat 6 g (= 79% d. Th.). Schmp. 100–101° (unter Zersetzung).

0.2494 g Sbst.: 21.4 ccm N (50-proz. KOH, 22°, 717 mm Hg). — 0.4828 g Sbst.: 0.0904 g CaO.

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. N 9.33,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  29.99. Gef. N 9.37,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  30.06.

<sup>7)</sup> F. Schmidt, B. 52, 409 [1919].

<sup>8)</sup> vgl. W. Traube und A. P. Schulz, B. 56, 1860 [1923].

4-Hydroxylamino-2-methyl-butanol-(3)-Oxalat,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{NH}.\text{OH}]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.$

Eine Lösung von 6.5 g 4-Nitro-2-methyl-butanol-(3) und 3.1 g kryst. Oxalsäure in einem Gemisch von 20 ccm 96-proz. Alkohol und 30 ccm Wasser wird nach Zusatz von 2 g Katalysator hydriert. Durchschnittliche Aufnahmegeschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 20 Minuten. Ausbeute an analysenreinem Oxalat 6.1 g (= 76% d. Th.). Schmp. 106–108° (unter Zersetzung).

0.1218 g Sbst.: 0.1959 g  $\text{CO}_2$ , 0.0947 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1743 g Sbst.: 13.3 ccm N (23.1°, 762 mm Hg). — 0.2221 g Sbst.: 0.0381 g CaO.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 43.88, H 8.6, N 8.54,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  27.43.  
 Gef. „ 43.86, „ 8.7, „ 8.63, „ 27.54.

1-Hydroxylamino-pentanol-(2)-Oxalat,  
 $[\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{NH}.\text{OH}]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.$

Eine Lösung von 6.6 g 1-Nitro-pentanol-(2) und 3.15 g kryst. Oxalsäure in 25 ccm 96-proz. Alkohol wird nach Zusatz von 1.5 g Katalysator hydriert. Ist die Wasserstoff-Aufnahme beendet, deren durchschnittliche Geschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 8 Minuten beträgt, so wird der Inhalt der Schüttel-Ente mit 200 ccm 96-proz. Alkohol verdünnt und zum Sieden erhitzt, um das während der Hydrierung größtenteils abgeschiedene Oxalat zu lösen. Aus der vom Katalysator befreiten Lösung krystallisiert bei Eis-Kochsalz-Kühlung das analysenreine Oxalat aus. Nach 1–2-stdg. Krystallisation wird die Verbindung, 4.9 g, abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen. Aus dem nach Einengen der Mutterlauge unter vermindertem Druck gewonnenen Oxalat erhält man durch Umlösen noch 1.7 g Verbindung. Gesamtausbeute an analysenreinem Oxalat 6.6 g (= 81% d. Th.). Schmp. 99° (unter Zersetzung).

0.2081 g Sbst.: 16.75 ccm N (22°, 720 mm Hg). — 0.3025 g Sbst.: 0.0518 g CaO.

$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. N 8.54,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  27.43. Gef. N 8.64,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  27.49.

5-Hydroxylamino-2-methyl-pentanol-(4)-Oxalat,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{NH}.\text{OH}]_2, \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.$

Eine Lösung von 7.2 g 5-Nitro-2-methyl-pentanol-(4) und 6 g 50-proz. Essigsäure in 50 ccm 96-proz. Alkohol wird nach Zusatz von 2 g Katalysator hydriert. Ist die Wasserstoff-Aufnahme, deren durchschnittliche Geschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 2 Minuten beträgt, beendet, so wird die Lösung vom Katalysator durch Filtrieren getrennt. Fügt man zum Filtrat 3 g in wenig Alkohol gelöste kryst. Oxalsäure, so beginnt die Krystallisation des analysenreinen Oxalates, die durch Eis-Kochsalz-Kühlung vervollständigt wird. Ausbeute 6 g (= 69% d. Th.). Zersp. 144–145°.

0.1665 g Sbst.: 0.2881 g  $\text{CO}_2$ , 0.1361 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1292 g Sbst.: 8.3 ccm N (17.5°, 768 mm Hg). — 0.3000 g Sbst.: 0.0475 g CaO.

$\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber. C 47.16, H 9.05, N 7.86,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  25.27.  
 Gef. „ 47.19, „ 9.15, „ 7.67, „ 25.42.

1-Hydroxylamino-octanol-(2)-Oxalat,  
 $[\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}]_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Eine Lösung von 4.4 g analysenreinem 1-Nitro-octanol-2<sup>9)</sup> und 1.5 g Eisessig in einem Gemisch von 21 ccm 96-proz. Alkohol und 21 ccm Wasser wird nach Zusatz von 1 g Katalysator hydriert. Nach beendeter Wasserstoff-Aufnahme, deren durchschnittliche Geschwindigkeit für 100 ccm Wasserstoff etwa 6 Minuten beträgt, wird der Katalysator abzentrifugiert. Fügt man zur filtrierten Lösung 1.7 g in wenig Alkohol gelöste kryst. Oxalsäure, so beginnt die Abscheidung des analysenreinen Oxalates, die durch Eis-Kochsalz-Kühlung vervollständigt wird. Die abgesaugte Verbindung wird mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 3.6 g (= 69.5% d. Th.). Zersp. 142—143°.

0.3018 g Sbst.: 0.0412 g CaO.

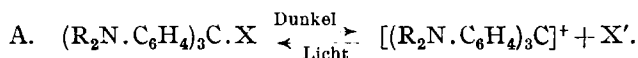
$\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_2$ . Ber.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  21.83. Gef.  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  21.92.

#### 441. J. Lifschitz:

#### Photochemische Umlagerungen in der Triphenyl-methan-Reihe (III.)<sup>1)</sup>.

(Fingegangen am 23. September 1925.)

Vor einiger Zeit konnte ich zeigen, daß Derivate der Di- und Triamino-triphenylmethane sich bei Bestrahlung mit kurzweiligem Licht in die isomeren Farbstoffsalze umlagern<sup>2)</sup>, aus denen sie im Dunkeln spontan entstehen. Man hat sonach eine chemisch umkehrbare Lichtreaktion, wie sie z. B. die Gleichung A darstellt, X kann dabei OH, SO<sub>3</sub>H, CN usw. sein<sup>3)</sup>.



Weitere Untersuchungen haben nun gelehrt, daß ganz ähnliche Lichtreaktionen nicht nur bei *p, p'*-Dioxy-triphenylmethanen, sondern auch bei den Derivaten des Triphenyl-methans selbst auftreten können. So erlangt durch überschüssiges Alkali bzw. Cyankalium, unter Entfärbung in Carbinol bzw. Hydrocyanid verwandeltes Benzaurin bei Bestrahlung seine charakteristische Farbe wieder, und ebenso verhält sich auch Phenol-phthalein. Aber auch das ungemein stabile Triphenyl-acetonitril, die Triphenyl-methan-sulfonsäure, das Triphenyl-methylrhodanid u. a. werden durch Ultraviolett-Bestrahlung in dem Sinne angegriffen, daß entweder ein salzartiges Isomeres oder als dessen Umsetzungsprodukte Triphenyl-carbinol und die betreffende Säure entstehen. In keinem dieser Fälle konnte dabei Färbung durch die Bestrahlung an sich beobachtet werden.

Es muß nun darauf hingewiesen werden, daß die hier besonders interessierenden Cyan- und Rhodanverbindungen in reinem Zustand vollkommene Nicht-Elektrolyte sind. Völlig reines, carbinol-freies Triphenyl-aceto-

<sup>9)</sup> durch Destillation unter 1 mm Druck erhalten;  $n_D^{20} = 1.4471$ ;  $d_4^{20} = 1.0137$ ;  $M_D(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ONO}_2)$ . Ber. 46.29 (vergl. Anm. 4). Gef. 46.17; vergl. L. Bouveault und A. Wahl, Bl. [3] 29, 647 [1903].

<sup>1)</sup> I. Mitteilung: B. 52, 1919 [1919], II.: Ph. Ch. 97, 426 [1921]. <sup>2)</sup> l. c.

<sup>3)</sup> s. a. E. O. Holmes, Am. Soc. 44, 1002 [1922].