

206. S. Wleügel: Ueber Nitrosobuttersäure.

(Eingegangen am 26. April.)

Durch Behandlung von Methylacetessigäther mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhielten V. Meyer und J. Züblin¹⁾ im Jahre 1878 die Nitrosopropionsäure, welche sie aus der wässrig-weingeistigen Lösung mittelst Aether extrahirten. Die homologe Nitrosobuttersäure konnten sie indessen so nicht erhalten. Später hat Gutknecht im hiesigen Laboratorium das Verfahren zur Gewinnung der Nitrosopropionsäure durch Vermeiden des Ausschüttelns mit Aether und Verwerthung der völligen Unlöslichkeit des Silbersalzes wesentlich verbessert, und dann diese Säure näher untersucht; bis jetzt ist dieselbe der einzige Repräsentant der Nitrosfettsäuren geblieben.

Von Interesse war es nun zu untersuchen, ob die verbesserte, von Gutknecht angewandte Methode auch für Darstellung der höheren Homologen sich eigne, und ich habe, nach Aufforderung des Hrn. Prof. V. Meyer, eine Untersuchung ausgeführt über die nächste Homologe, die

α -Nitrosobuttersäure $\text{CH}_3 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{NO}) \text{---} \text{COOH}$.

In der That fand ich, dass dieselbe sich nach dem modificirten Verfahren leicht erhalten lässt.

Der dazu nothwendige Aethylacetessigester wurde aus Natriumacetessigester und Aethylbromid bereitet. Da es wünschenswerth war, das zu erwartende Silbersalz der Nitrosobuttersäure wenn möglich direkt rein (zumal frei von AgCl) zu bekommen, wurde mit chlorfreien Materialien (Natron, Natriumnitrit) gearbeitet²⁾.

Zu einer Mischung von 1.2 g Natronhydrat, das in 3 ccm Wasser gelöst war, und ca. 50 ccm Alkohol, wurden 5 g Aethylacetessigester gebracht, dann wurden 50 ccm Wasser und 5 g gelöstes Natriumnitrit zugefügt; die Mischung wurde mit Salpetersäure angesäuert, dann mit Natronlauge alkalisch gemacht und 2—3 Tage sich selbst überlassen. Aus der Flüssigkeit, die nun mit Salpetersäure ganz genau neutralisirt wurde, fällte Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher, nach Entfernung von beigemengtem Silbernitrit durch Auswaschen mit Wasser, reines Nitrosobuttersaures Silber ist.

Dies Salz, mit einer ungenügenden Menge Salzsäure zersetzt, liefert die Nitrosobuttersäure, die aus ihrer wässrigen Lösung im Vacuum krystallisirt.

1) Diese Berichte XI, 694.

2) Chlorfreies Natriumnitrit bereitete ich mir aus käuflichem, indem ich in einer Probe desselben zunächst den Chlorgehalt bestimmte und dann, aus verdünnter Lösung, das Chlor mit genau der nöthigen Menge Silbernitrat ausfällte.

Die freie Säure bildet zweigartig zusammengewachsene, seidenglänzende Nadeln, welche unter dem Mikroskop als flache Prismen mit deutlichen Endflächen erscheinen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate.

0.1727 g gaben:
 0.0962 g Wasser = 0.01069 g Wasserstoff = 6.19 pCt. Wasserstoff.
 0.2581 g Kohlens. = 0.07039 g Kohlenstoff = 40.76 pCt. Kohlenstoff.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_7NO_3$
C	40.76	41.03 pCt.
H	6.19	5.98 »

Bei $151^\circ C$. schmilzt die Säure unter Zersetzung und starker Gasentwicklung. Sie wird von Alkohol leicht gelöst, weniger leicht von Aether und Wasser, schmeckt und reagirt sauer und löst sich in Ammoniumcarbonat unter Kohlensäureentwicklung. Das Ammoniumsalz lieferte mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der mit dem schon erwähnten Silbersalze identisch ist.

Das Silbersalz, auf die oben angegebene Weise erhalten, bildet ein weisses, im trockenen Zustande gegen das Licht wenig empfindliches Pulver; es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Salpetersäure.

0.1767 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben:
 0.1138 g Chlorsilber = 0.08565 g Silber = 48.48 pCt. Silber.

0.1170 g lieferten:
 6.3 ccm feuchten Stickstoff bei $11.4^\circ C$. und 718.2 mm Druck = 6.05 pCt. Stickstoff.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_6AgNO_3$
Ag	48.48	48.21 pCt.
N	6.05	6.25 »

In ähnlicher Weise werden die übrigen Homologen des Acetessigäthers vermuthlich in homologe Nitrosfettsäuren übergeführt werden können.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer, April 1882.