

ist bei dieser Säure ebensowenig möglich, wie bei der α, γ -Dimethylisoxazol- β -carbonsäure¹⁾.

0.1581 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. N 6.90 Gef. N 6.84.

Die Säure ist in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform mäßig, leichter in Eisessig löslich, sehr schwer in kaltem Wasser.

570. Wilhelm Steinkopf: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. VI. Mitteilung. Über freie Nitro-essigsäure.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909; mitget. i. d. Sitzung v. Hrn. C. Mannich.)

Vor kurzem²⁾ habe ich über Salze der Nitro-essigsäure berichtet. Als die theoretisch wie praktisch wichtigste und interessanteste Methode der Darstellung dieser Salze führte ich die Einwirkung siedender, starker Kalilauge auf Methazonsäure an, die in guter Ausbeute auf bequeme Weise zum Kaliumsalz der Nitroessigsäure führt.

Da nun Methazonsäure ihrerseits aus Nitromethan durch Einwirkung von Alkalien gewonnen wird, so erschien es mir möglich, in einer Operation aus dem Nitromethan durch geeignete Einwirkung starker Alkalien ohne Isolierung der Methazonsäure zu den Alkalisalzen der Nitroessigsäure zu kommen.

Methazonsäure ist bisher stets mit Hilfe von Natronlauge gewonnen worden; ich versuchte deshalb zunächst die Darstellung von nitroessigsauerm Natrium, indem ich Nitromethan bei etwa 50° in überschüssiges Natron 1:1 tropfen ließ und die so entstandene Lösung von methazonsauerm Natrium für einige Zeit zum Sieden erhitze. Beim Erkalten schied sich ein weißer Körper aus, der sich durch Auflösen in Wasser oder verdünntem Natron und Ausfällen mit Alkohol reinigen ließ und seinen Reaktionen nach durchaus als nitroessigsaueres Natrium angesprochen werden mußte. Auf analytischem Wege ließ sich dagegen dieser Nachweis nicht führen, da der Körper Feuchtigkeit offenbar in Form von Krystallwasser so fest gebunden enthält, daß es im Vakuum bei Zimmertemperatur nicht völlig fortgeht; bei höherer Temperatur ist es allerdings zu entfernen, doch tritt

¹⁾ Claisen, Ann. d. Chem. **277**, 174 [1893].

²⁾ Diese Berichte **42**, 2026 [1909].

dabei zugleich eine langsame Zersetzung des Körpers ein, so daß Gewichtskonstanz nicht zu erreichen ist.

Völlig glatt verlief dagegen die Darstellung des schon beschriebenen nitroessigsäuren Kaliums durch Einwirkung von Nitromethan auf Kalilauge. Auch hier stellt man sich durch Zutropfen von Nitromethan auf überschüssiges Kali 1:1 bei etwa 50° eine Lösung von methazonsäurem Kalium her, die durch etwa 10 Minuten langes Erhitzen zum Sieden glatt in eine solche von nitroessigsäurem Kalium verwandelt wird, das beim Abkühlen in Nadeln auskrystallisiert. Der Körper ist in jeder Beziehung identisch mit dem früher beschriebenen nitroessigsäuren Kalium.

Mit dieser Methode ist, besonders nachdem die Gewinnung von Nitromethan zu einer so einfachen Operation geworden ist¹⁾, eine äußerst rasche und bequeme Art der Darstellung nitroessigsäurer Salze gegeben. Damit war aber zugleich der Wunsch lebendig geworden zu versuchen, ob es unter entsprechenden Vorsichtsmaßregeln nicht doch gelingen könnte, die so lange vergebens gesuchte freie Nitro-essigsäure daraus herzustellen und so einen ersten Vertreter der bisher für nicht existenzfähig gehaltenen α -Nitro-carbonsäuren zu gewinnen.

Der leichte Übergang einer wäßrigen Lösung von Chloressigsäure und Kaliumnitrit in Nitromethan ließ vermuten, daß die bei dieser Reaktion intermediär angenommene Nitroessigsäure in wäßriger Lösung recht unbeständig sei. Daher wurde das Neutralisieren des Kalium- resp. Natriumsalzes bei Abwesenheit von Wasser in der Art vorgenommen, daß das Salz, das durch rasches Ausfällen mit Alkohol aus seiner wäßrigen oder alkalischen Lösung in möglichst fein verteilten Zustand gebracht war, in trockenem Äther suspendiert und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff zerlegt wurde. Man erhielt so neben ätherunlöslichem Kalium- resp. Natriumchlorid eine ätherische Lösung von Nitro-essigsäure, aus der sich die Säure durch Eindunsten des Äthers im Vakuum leicht in kristalliner Form gewinnen ließ.

Der Konstitutionsbeweis für die so erhaltene Nitroessigsäure war leicht zu führen: Beim Auflösen in Wasser entwickelt sich, bei Zimmertemperatur langsam, beim Erwärmen rasch, Kohlendioxyd, indem sich zugleich ein Öl abscheidet, das beim Kochen mit den Wasserdämpfen übergeht und sich als Nitro-methan erweist.

Nach den vielen vergeblichen Versuchen zur Darstellung der Nitroessigsäure war anzunehmen, daß sie ein äußerst labiles Gebilde sei; im Gegensatz zu dieser Annahme ist sie in trockenem Zu-

¹⁾ Steinkopf und Kirchhoff, diese Berichte **42**, 3438 [1909].

stande ein durchaus beständiger Körper, der sich ohne Zersetzung aus heißem Chloroform oder Benzol umkrystallisieren und dabei in prachtvollen, langen Nadeln gewinnen läßt, die bei $87-89^{\circ}$ schmelzen. Beim Schmelzen kleiner Mengen tritt eine langsame Gasentwicklung ein, die bei größeren Mengen so heftig werden kann, daß eine plötzliche, explosionsartige Zersetzung der ganzen Masse stattfindet.

Gegen Feuchtigkeit ist der Körper dagegen sehr unbeständig. Daß eine wäßrige Lösung von Nitroessigsäure überhaupt existenzfähig ist, geht daraus hervor, daß bei raschem Ausäthern derselben Nitroessigsäure zurückgewonnen wird. Aber selbst bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sie Kohlendioxyd, und schon bei schwachem Erwärmen wird diese Entwicklung recht heftig unter Bildung von Nitromethan. Au feuchter Luft zersetzt sich daher Nitroessigsäure sehr bald.

Primäre Amine wie Anilin und Homologe, Berzylamin, Naphthylamin oder Phenylhydrazin geben mit der ätherischen Lösung von Nitroessigsäure weiße, krystallinische Niederschläge der entsprechenden Salze, die aber schon nach wenigen Stunden auch bei Abwesenheit von Feuchtigkeit in die Komponenten dissoziieren.

Interessant und von praktischer Bedeutung wäre es, aus der Nitroessigsäure Nitro-acetylchlorid herzustellen, mit dem man eine große Reihe Nitroacetylierungen vornehmen könnte, und aus dem man in sehr bequemer Weise das bisher nur ziemlich umständlich herstellbare Nitroacetamid und den Nitroessigester gewinnen könnte. Bisher waren aber alle diesbezüglich angestellten Versuche ergebnislos. Gegen Thionylchlorid erwies sich der Körper selbst in der Hitze so reaktionsträge, daß er daraus beim Erkalten unverändert in Krystallen wiedererhalten werden konnte. Mit Phosphorpentachlorid trat allerdings heftige Reaktion unter Verflüssigung der ganzen Masse ein; als ich aber daraus durch Evakuieren bei Zimmertemperatur das mit gebildete Phosphoroxychlorid entfernen wollte, trat bei Berührung mit Luft eine unerklärliche, explosionsartige Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

Die Arbeiten über Nitroessigsäure und ihre Derivate werden fortgesetzt.

Experimentelles.

Nitro-essigsäures Natrium aus Nitro-methan.

10 g Nitromethan werden im Laufe von etwa 10 Minuten in 200 ccm Natronlauge 1:1 in der Weise tropfen gelassen, daß die Temperatur stets zwischen 45° und 50° beträgt. Nur gegen Schluß läßt man sie für einige Minuten auf 55° steigen. Sobald man am

freiwilligen Sinken der Temperatur die Beendigung der Reaktion erkennt, erhitzt man für 10 Minuten zum Sieden. Beim Abkühlen scheiden sich etwa 17 g krystallwasserhaltiges nitro-essigsaures Natrium als fester, weißer Körper aus, der sich aus heißem Natron 1:1 umkrystallisieren läßt und beim Übergießen mit verdünnter Schwefelsäure Nitro-methan vom Sdp. 100–100.5° liefert:

0.1917 g Sbst.: 39.1 ccm N (24°, 756 mm).

$\text{CH}_3\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 22.95. Gef. N 22.74.

Nitro-essigsaures Kalium aus Nitro-methan.

(Mitbearbeitet von G. Kirchhoff.)

50 g Nitromethan werden in gleicher Weise wie beim Natriumsalz in 250 ccm Kalilauge 1:1 gegeben. Nach beendigter Reaktion wird 10 Minuten zum Sieden erhitzt und dann erkalten gelassen. Es krystallisiert nitro-essigsaures Kalium aus, das, wie früher beschrieben¹⁾, gereinigt wird.

0.1643 g Sbst.: 0.1555 g K_2SO_4 .

$\text{C}_2\text{HO}_4\text{NK}_2$. Ber. K 43.09. Gef. K 42.43.

Nitro-essigsäure, $\text{NO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$.

Nitroessigsaures Kalium wird in möglichst fein verteiltem Zustand in trockenem Äther suspendiert. In die Suspension leitet man trockenen Chlorwasserstoff eventuell unter Kühlung mit Wasser bis zur Sättigung, filtriert und entfernt im Filtrat den Äther durch Destillieren oder Abdunsten im Vakuum, wobei die Nitroessigsäure in analysenreinem Zustande hinterbleibt. Der Filtrerrückstand wird in gleicher Weise mit Chlorwasserstoff in Äther so oft behandelt, als der Äther beim Verdunsten noch Nitroessigsäure gibt. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man die Säure in Form prachtvoller, langer Nadeln.

Analyse des Rohprodukts:

0.1754 g Sbst.: 0.1454 g CO_2 , 0.0461 g H_2O . — 0.1297 g Sbst.: 15.6 ccm N (18°, 747 mm).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 22.86, H 2.86, N 13.30.

Gef. » 22.61, » 2.92, » 13.65.

Analyse des krystallisierten Produkts:

0.1723 g Sbst.: 19.7 ccm N (17°, 755 mm).

$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 13.30. Gef. N 13.18.

In gleicher Weise kann die Nitroessigsäure aus nitro-essigsaurem Natrium gewonnen werden:

¹⁾ Steinkopf, diese Berichte **42**, 2029 [1909].

0.1004 g Sbst.: 0.0819 g CO₂, 0.0267 g H₂O.

C₂H₃O₄N. Ber. C 22.86, H 2.86.

Gef. » 22.24, » 2.96.

Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Äther und Wasser, in letzterem unter langsam beginnender Zersetzung, wenig in kaltem, leicht in heißem Chloroform, Benzol und Toluol und ist unlöslich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt unter Gasentwicklung bei 87—89°.

Bei langsamem Eintragen in starke Kalilauge resultiert wieder nitro-essigsäures Kalium. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung geht mit den Wasserdämpfen Nitro-methan als Öl vom Sdp. 100—101° über.

0.1202 g Sbst.: 23.7 ccm N (16°, 747 mm).

CH₃O₂N. Ber. N 22.95. Gef. N 22.59.

Nitro-essigsäures Anilin entsteht bei Zugabe von Anilin zu einer trocknen, ätherischen Lösung von Nitroessigsäure in Form silberglänzender Blättchen, die durch Abpressen auf Ton und Auswaschen mit Äther gereinigt wurden, da sie sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisieren ließen. Nach etwa 20—30 Minuten langem Stehen an der Luft wurde der Körper analysiert, da er sich bei längerem Aufbewahren besonders im Vakuum zersetzte unter Bildung einer Flüssigkeit, in der viel freies Anilin nachgewiesen werden konnte.

0.1528 g Sbst : 0.2695 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₈H₁₀O₄N₂. Ber. C 48.49, H 5.05.

Gef. » 48.11, » 5.03.

Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Benzol und sehr wenig in Äther.

Nitro-essigsäures Phenylhydrazin wird in analoger Weise aus Phenylhydrazin in farblosen Krystallblättchen erhalten. Es wurde wie das Anilinsalz gereinigt. Schmp. = 58° unter Zersetzung.

0.0819 g Sbst.: 0.1345 g CO₂, 0.0356 g H₂O.

C₈H₁₁O₄N₃. Ber. C 45.07, H 5.16.

Gef. » 44.78, » 4.83.