

XIII. Propylendiammonium-hexachloroosmeat,
 $[\text{C}_3\text{H}_6:\text{N}_2\text{H}_6]\text{OsCl}_6$.

Haufwerk von dunkelbraunroten, undurchsichtigen Krystallen. In Wasser und verdünnter Salzsäure leicht löslich; in Alkohol fast unlöslich.

Monoklin; matt glasglänzend. Einige Blättchen zeigten sehr deutliche Achsenbilder.

$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{OsCl}_6$. Ber. Os 39.79. Gef. Os 40.14.

Bei der Ausführung dieser Untersuchung, deren Fortsetzung nach verschiedenen Richtungen in Angriff genommen und teilweise schon fast beendet ist, standen, wie auch hier mit aufrichtigem Danke erwähnt sei, Mittel aus der Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie zur Verfügung.

Erlangen, im Oktober 1910.

499. Wilhelm Steinkopf und Alexander Supan:
 Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. VIII. Mitteilung¹⁾.
 Über α -Nitro-propionsäure.

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

(Eingeg. am 7. Nov. 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. C. Mannich.)

Die Frage nach der Existenzmöglichkeit von α -Nitro-carbonsäuren ist im Prinzip durch die vor etwa einem Jahre erfolgte Darstellung der Nitro-essigsäure durch den einen von uns²⁾ im bejahenden Sinne gelöst worden. Von Interesse war es, weitere Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen, und da bot sich als erstes Problem die Darstellung der α -Nitro-propionsäure, deren Gewinnung aus mehreren Gründen besonders lohnend erschien: zunächst weil in ihr im Gegensatz zur Nitro-essigsäure eine sekundäre Nitrogruppe vorlag, sodann, weil sich Vergleiche zwischen ihr und der schon bekannten β -Nitro-propionsäure ziehen ließen, und schließlich, weil sie die erste α -Nitro-carbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom vorstellte, von der wir hofften, sie in die optisch-aktiven Komponenten zerlegen zu können, um dann vergleichende optische Untersuchungen zwischen ihr und der entsprechenden Aminosäure, dem Alanin, anstellen zu können. Wir wollen vorgehend

¹⁾ VII. Mitteilung siehe Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 97 [1910].

²⁾ Steinkopf, diese Berichte 42, 3925 [1909]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 119 [1910].

bemerken, daß uns die Trennung der *i*- α -Nitro-propionsäure in die *d*- und *l*-Form bisher nicht gelungen ist.

Vor fast 70 Jahren hatte Chancel¹⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Butyron eine ölige Säure erhalten, die er zuerst als Nitro-buttersäure ansprach, der er aber wenige Jahre darauf in Gemeinschaft mit Laurent²⁾ auf Grund neuer Analysen die Formel einer α -Nitro-propionsäure gab. 25 Jahre später bestätigten E. Schmidt³⁾ und Kurtz⁴⁾ die von Chancel erhaltenen Analysenwerte, letzterer äußerte jedoch schon einige Bedenken hinsichtlich der Chancelschen Auffassung des Körpers als Nitro-propionsäure. In einer weiteren Untersuchung brachte dann Chancel⁵⁾ den Beweis, daß das Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Butyron gar nicht die empirische Zusammensetzung einer Nitro-propionsäure, sondern eines Dinitro-propans besitzt.

Als Ausgangsprodukt für die α -Nitro-propionsäure kam zunächst der schon bekannte α -Nitro-propionsäureester in Betracht, der durch partielle Verseifung des Nitro-isobornsteinsäureesters dargestellt wird. Letzterer wird durch Methylierung von Nitromalonester gewonnen, und zwar entweder nach der Methode von Ulpiani⁶⁾ aus dem Ammoniumsalz mit Jodmethyl in wäßrig-alkoholischer Lösung, oder nach Purdie⁷⁾ und Lander⁸⁾ durch Einwirkung von Silberoxyd und Jodmethyl auf den freien Ester.

Wir haben nach der ersten Methode nur sehr kleine Mengen des Esters gewinnen können, der zudem nicht ganz rein war. Aber auch nach der zweiten Methode sind die Ausbeuten nicht hervorragend, da dabei stets in größerer Menge Isonitroso-malonsäureester⁹⁾ entsteht. Im Gegensatz zu Salway⁹⁾, der den Siedepunkt des Nitro-isobornsteinsäureesters zu 108° (13 mm) angibt, und zu Ley und Hantzsch⁹⁾, die ihn zu 126—127° (10 mm) angeben, haben wir stets einen Siedepunkt von 121—122° (11 mm) beobachtet. Um größere Mengen Ni-

¹⁾ Chancel, Compt. rend. **18**, 1023 [1844]; **21**, 908 [1845]. Ann. chim. phys. [3] **12**, 146 [1844].

²⁾ Chancel und Laurent, Compt. rend. **25**, 883 [1847].

³⁾ E. Schmidt, diese Berichte **5**, 600 [1872].

⁴⁾ Kurtz, Ann. d. Chem. **161**, 205 [1872].

⁵⁾ Chancel, Compt. rend. **86**, 1405 [1878].

⁶⁾ Ulpiani, Atti R. Accad. **12**, 1439 [1903].

⁷⁾ Purdie, Journ. Chem. Soc. **75**, 157 [1899].

⁸⁾ Lander, Journ. Chem. Soc. **76**, 729 [1900].

⁹⁾ Siehe dazu auch Ley und Hantzsch, diese Berichte **39**, 3155 [1906] und Salway, Über farbige Salze aus farblosen Nitrokörpern. Diss., Leipzig 1906, S. 66.

tro-isobornsteinsäureester darzustellen, haben wir uns einer neuen Methode bedient, nämlich der direkten Nitrierung des käuflichen Isobornsteinsäureesters. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure erhielten wir nur wenig von dem gewünschten Produkt; dagegen wurde in der Einwirkung eines Gemisches von rauchender Salpetersäure und Essigsäureanhydrid¹⁾ ein Mittel gefunden, das uns nach mehrfachem Variieren der Versuchsbedingungen den Nitro-isobornsteinsäureester in recht guter Ausbeute gewinnen ließ. Auch der so gewonnene Ester zeigte einen Siedepunkt von 121—122° (11 mm).

Die Verseifung des Nitro-isobornsteinsäureesters zum α -Nitro-propionsäureester, die Ulpiani²⁾ mit Natriumalkoholat, Hantzsch³⁾ mit Natriumcarbonat durchführte, haben wir insofern vereinfacht, als wir beobachteten, daß eine Lösung von Nitro-isobornsteinsäureester in alkoholischem Ammoniak schon bei Zimmertemperatur nach kurzer Zeit einen Niederschlag ausscheidet, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureesters zeigte. Durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure konnte daraus der freie Ester vom Sdp. 80.5° (10.5 mm) erhalten werden.

Die Leichtigkeit, mit der Nitro-isobornsteinsäureester von Ammoniak angegriffen wird, ist auffallend. Denn nach den Untersuchungen von F. Ratz⁴⁾ ist der Nitro-malonsäureester gegen wäßriges und alkoholisches Ammoniak sehr resistent, während der Malonsäureester selbst schon mit wäßrigem Ammoniak sehr leicht reagiert. Es liegt darin eine Analogie mit den alkylierten Malonsäureestern, die nach Ratz ebenfalls gegen Ammoniak beständiger sind als der Malonester selbst, so zwar, daß ihre Resistenz mit dem Gewichte der Alkylgruppen steigt. Die Beständigkeit des Nitro-malonsäureesters schreibt Ratz einer schützenden Wirkung der durch Ammoniak abgesättigten Isonitrogruppe auf die Carboxäthylgruppe zu.

Im Falle des Nitro-isobornsteinsäureesters, in dem beide Vorbedingungen zur Widerstandsfähigkeit gegeben sind, nämlich Alkyl- und Nitrogruppe, findet sich nun merkwürdigerweise eine so große Reaktionsfähigkeit gegen Ammoniak. Von einer schützenden Wirkung der Isonitrogruppe kann also beim Nitro-malonsäureester kaum die

¹⁾ Analog der Darstellung von Nitroessigester aus Acetessigester nach Bouveault und Wahl, Bull. Soc. Chim. [3] 31, 847 [1904]. Übrigens wurde schon von Franchimont und Klobbie (Rec. trav. chim. 8, 283) durch Nitrieren von Isobornsteinsäuremethylester mit Salpetersäure ein unreiner Nitro-isobornsteinsäuremethylester erhalten.

²⁾ Ulpiani, loc. cit. ³⁾ Ley und Hantzsch, loc. cit.

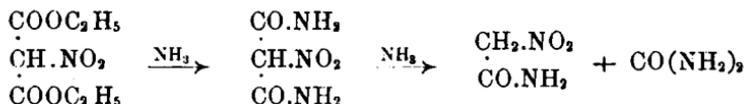
⁴⁾ Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 703 [1904].

Rede sein, es sei denn, daß man der sekundären Nitrogruppe eine wesentlich andere Wirkungsweise als der primären zusprechen will. Es bewahrheitet sich auch in diesem Falle das, was der eine von uns schon früher ausgesprochen hat¹⁾, nämlich daß sich allgemeine Regeln über die Wirkungsweise negativer Substituenten zurzeit noch nicht aufstellen lassen.

Durch Erhitzen des Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureesters mit alkoholischem Ammoniak haben wir das Ammoniumsalz des bisher unbekanntes α -Nitro-propionamids gewinnen können. Das freie Amid ließ sich durch Ausäuern der wäßrigen Lösung und darauffolgendes Ausäthern nicht erhalten; dagegen konnte aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat ein schwer lösliches Bleisalz gefällt werden, das beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Suspension das freie Amid in analysenreinem Zustande lieferte²⁾. Es zeigt einen Schmelzpunkt von 68–69°, also einen tieferen als Nitro-acetamid (106°), analog den Schmelzpunkten der entsprechenden nicht nitrierten Amide³⁾. Von dem von Ratz⁴⁾ durch Methylieren von Nitro-acetamid-silber erhaltenen isomeren Produkte ist das α -Nitro-propionamid durchaus verschieden.

Durch Behandeln des Ammonium-*aci*-nitro-propionamids mit Chlor resp. Brom in wäßriger Lösung konnten α -Nitro- α -chlor- resp. α -Nitro- α -brom-propionamid in Form schöner, glänzender Blättchen erhalten werden.

Bei der Überführung des Nitro-malonsäureesters in Nitro-acetamid durch Ammoniak⁵⁾, bei der ein Zwischenprodukt nicht faßbar war, konnte nach Ratz die Reaktion in zweifacher Weise verlaufen: Entweder es trat zuerst Amidierung beider Carboxäthylgruppen unter Zwischenbildung von Nitro-malonamid ein, das sich dann durch weitere Einwirkung von Ammoniak zersetzte in Nitro-acetamid und Harnstoff:



¹⁾ Steinkopf. Journ. f. prakt. Chem. [2] 81, 149 [1910].

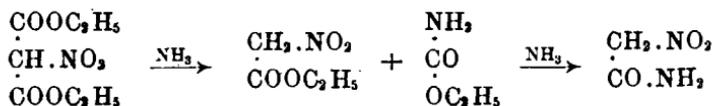
²⁾ Auf demselben Wege gelang es uns, freies Phenyl-nitro-acetonitril in analysenreinem Zustande (vergl. diese Berichte 35, 1755 [1902]) darzustellen; wir werden darüber erst nach Abschluß unserer Untersuchungen, die übrigens das Arbeitsgebiet des Hrn. W. Wislicenus in keiner Weise betreffen, berichten.

³⁾ Propionamid, Schmp. = 79°; Acetamid, Schmp. = 82°.

⁴⁾ Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 730 [1904]; 26, 1520 [1905].

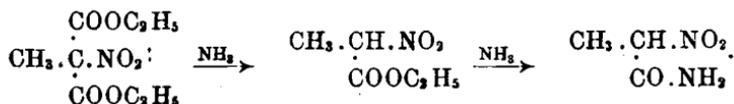
⁵⁾ Ratz, Monatsh. f. Chem. 25, 705 [1904].

oder es erfolgte zuerst Zersetzung in Nitro-essigester und Urethan und erst darauf Amidierung der übrigbleibenden Carboxäthylgruppe:



Durch den Nachweis mitgebildeten Urethans vermochte Ratz den zweiten Reaktionsverlauf sicherzustellen.

Bei unserer Umwandlung des Nitro-isobornsteinsäureesters in Nitro-propionamid, die in zwei Phasen erfolgt, ließ sich der als Zwischenprodukt gebildete Nitro-propionsäureester leicht isolieren, so daß dadurch ein Analogiebeweis für die Richtigkeit der Ratzschen Auffassung gegeben ist:



Versuche, das Nitro-propionamid mit starker, wäßriger Kalilauge zum Kaliumsalz der Nitro-propionsäure zu verseifen, wie es dem einen von uns analog mit Nitro-acetamid geglückt war, mißlang; auch alkoholisches Kali führte zu keinem befriedigenden Ziele. Dagegen konnte beim Verseifen des Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureesters mit 20-prozentigem alkoholischem Kali ein Salz erhalten werden, das sich nicht reinigen ließ, und dessen Analysenwerte infolgedessen nicht recht für die Formel eines nitro-propionsauren Kaliums stimmten, dessen Eigenschaften aber — es spaltete beim Ansäuern leicht Kohlendioxyd ab und zeigte dann die Nitrolsäure-Reaktion auf primäre Nitrokörper — es sehr wahrscheinlich als ein verunreinigtes α -nitropropionsaures Kalium erscheinen ließen. Beim Ersatz des Kalis durch 7—8-prozentige alkoholische Natronlauge wurde jedoch ein Produkt erhalten, das dadurch, daß es in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung mit Alkohol fraktioniert gefällt wurde, soweit gereinigt werden konnte, daß seine Analyse fast genau den von einem neutralen α -nitropropionsauren Natrium geforderten Werten entsprach. Die Verhältnisse liegen also hier gerade umgekehrt wie bei der Nitro-essigsäure, deren Kaliumsalz leicht rein erhalten wird, während das Natriumsalz in reinem Zustande schwer zugänglich ist¹⁾.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die ätherische Suspension des Kaliumsalzes analog der Darstellung der freien Nitro-essigsäure konnte die freie Nitro-propionsäure nicht gewonnen werden.

¹⁾ Steinkopf, diese Berichte **42**, 3927 [1909].

Es resultierte nach dem Abdunsten des Äthers eine schmierige, braune Masse, aus der selbst nach tagelangem Evakuieren nur eine sehr geringe Menge zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Anscheinend wirkte Chlorwasserstoff auf die Säure ein, während dies bei der Nitro-essigsäure nicht oder wenigstens nur sehr langsam der Fall ist. Auch das aus der wäßrigen Lösung des Kalium- oder Natriumsalzes mit Bleiacetat resp. Silbernitrat erhaltene Blei- bzw. Silbersalz ließ sich auf diesem Wege nicht in die Säure überführen. Dagegen wurde das gewünschte Ziel auf folgendem Wege erreicht: Das Silbersalz wurde in wenig Wasser suspendiert und mit der berechneten Menge α -Salzsäure (2 Mol.) unter guter Kühlung versetzt. Es wurde schnell ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers im Vakuum blieb ein weißer, krystalliner Rückstand, der beim Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff in schönen, weißen Nadeln vom Schmp. 61—61.5° anschoß, und dessen Analyse mit den für Nitro-propionsäure berechneten Werten übereinstimmte. Selbst aus dem Natriumsalz konnte auf diese Weise die freie Säure, sogar in etwas besserer Ausbeute, erhalten werden¹⁾.

Der Konstitutionsbeweis sollte analog wie bei der Nitro-essigsäure durch Kohlendioxyd-Abspaltung und Überführung in Nitro-äthan erbracht werden. Indessen scheiterte er an der Leichtigkeit, mit der bekanntlich das hierbei wohl zuerst entstehende *aci*-Nitro-äthan sich in Acetaldehyd und Stickoxydul spaltet; wir erhielten nur eine ganz geringe Menge eines Öles, das vielleicht Nitro-äthan war, neben einem farblosen Gase; Geruch nach Acetaldehyd war deutlich wahrzunehmen. Dagegen wurde durch Zufügen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes zu einer Phenyl-diazoniumsulfatlösung unter Kohlendioxydentwicklung ein Körper erhalten, der sich als identisch mit dem aus Nitro-äthan und Phenyl-diazoniumsalzen erhältlichen Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon²⁾ erwies; dadurch dürfte der eindeutige Beweis dafür geliefert sein, daß der Körper in der Tat die gesuchte α -Nitro-propionsäure ist.

¹⁾ Unter den entsprechenden Vorsichtsmaßregeln gelang es übrigens auch, durch Ansäuern einer wäßrigen Lösung von nitroessigsaurem Kalium zur freien Nitroessigsäure zu kommen, wodurch das umständliche Arbeiten mit Äther und trockenem Chlorwasserstoff vermieden wird. α -Nitrocarbon-säuren sind also gegen Wasser durchaus nicht so empfindlich, wie man früher annahm.

²⁾ V. Meyer und Ambühl, diese Berichte **8**, 751, 1073 [1875]; Bam-berger, diese Berichte **27**, 156 [1894].

Die α -Nitro-propionsäure teilt mit der Nitro-essigsäure die Hygroskopicität und die leichte Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe. Ein Unterschied der Wirkung der primären und sekundären Nitrogruppe auf die Carboxylgruppe liegt demnach nicht vor. Ob die tertiäre Nitrogruppe sich in dieser Beziehung anders verhält, wollen wir an der α -Nitro-isobuttersäure prüfen, mit deren Darstellung wir zur Zeit beschäftigt sind.

Die α -Nitro-propionsäure schmilzt bei $61-61.5^\circ$, die entsprechende von Lenkowitsch¹⁾ dargestellte β -Säure bei $66-67^\circ$. Demnach erhöht die Nitrogruppe in α -Stellung den Schmelzpunkt einer Säure weniger als in β -Stellung, eine Erscheinung, die in Analogie mit dem Verhalten der entsprechenden halogenierten Säuren²⁾ zu stellen ist.

Experimentelles.

Nitro-isobornsteinsäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$.

Zu einer auf $40-50^\circ$ erwärmten Mischung von 100 g rauchender Salpetersäure und 80 g Essigsäureanhydrid wurden langsam 50 g Isobornsteinsäureester, dessen Reinheit durch die Analyse bewiesen war (ber. C 55.14, H 8.10; gef. C 55.34, H 8.18), zutropfen gelassen. Zu Beginn muß die Reaktion durch Erwärmen nicht über 50° unterstützt werden; bald aber entwickelt sich Wärme, und man hat dann durch Kühlung die Temperatur auf $40-50^\circ$ zu halten, bis aller Isobornsteinsäureester zugeflossen ist. Man läßt hierauf so lange unter event. Kühlung stehen, bis die Temperatur nicht mehr freiwillig über 50° steigt, gießt das Gemisch in etwa 2 Liter kaltes Wasser, läßt zur Zersetzung etwa noch vorhandenen Essigsäureanhydrids einige Zeit stehen und sammelt dann das am Boden befindliche grünliche Öl mit Äther. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit schwach ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser gewaschen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Öl wird im luftverdünnten Raume in zwei Fraktionen zerlegt und zwar bis 110° (11 mm) und von $110-125^\circ$ (11 mm). Letztere liefert bei nochmaligem Fraktionieren den reinen Ester vom Sdp. $121-122^\circ$ (11 mm). Ausbeute 27-30 g. Durch nochmaliges Nitrieren der Vorläufe beider Vakuumdestillationen kann man die Ausbeute wesentlich steigern.

¹⁾ Lenkowitsch, Journ. f. prakt. Chem. [2] **20**, 159 [1879].

²⁾ Z. B. schmilzt α -Brompropionsäure bei 24.5° , β -Brompropionsäure bei 61.5° .

0.1430 g Sbst.: 0.2265 g CO₂, 0.0763 g H₂O. — 0.1797 g Sbst.: 0.2847 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.2311 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 747 mm).

C₃H₁₃O₆N. Ber. C 43.84, H 5.97, N 6.39.
Gef. » 43.20, 43.20, » 5.93, 6.04, » 7.20.

α -Nitro-propionsäureester, CH₃.CH(NO₂). (COOC₂H₅).

Ammoniumsalz: 10 g Nitro-isobernsteinsäureester wurden in 50 g konzentriertem alkoholischen Ammoniak gelöst. Nach kurzem Stehen beginnt das Ammoniumsalz des Nitro-propionsäureesters sich als voluminöser Niederschlag abzuschcheiden. Wenn nichts mehr ausfällt, wird filtriert, mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 119° unter Zersetzung.

Der freie Ester wird aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure als schweres Öl in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers im Vakuum rektifiziert. Sdp. 80.5° (10.5 mm).

0.1705 g Sbst.: 14 ccm N (17°, 760 mm).

C₅H₉O₄N. Ber. N 9.54. Gef. N 9.62.

α -Nitro-propionsäureamid, CH₃.CH(NO₂). (CONH₂).

Ammoniumsalz: 4 g Nitro-propionsäureester wurden mit etwa 40 ccm konzentriertem alkoholischen Ammoniak 2 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Aus der nach dem Erhitzen klaren Lösung wurde durch viel Äther das Ammoniumsalz des Amids gefällt. Durch zweimaliges Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Äther wurde es gereinigt. Schmp. 127—128°.

0.1030 g Sbst.: 27.7 ccm N (18°, 769 mm).

C₃H₉O₃N₂. Ber. N 31.11. Gef. N 31.45.

Das freie Amid: Aus der wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes wurde durch Bleiacetat das Bleisalz des Amids gefällt, wobei die Fällung durch Reiben der Gefäßwandungen mit einem Glasstabe begünstigt wird. Nach völligem Trocknen im Exsiccator wurde es feingepulvert in trockenem Äther suspendiert. In die ätherische Lösung wurde unter Eiskühlung über Phosphorpentoxyd getrockneter Schwefelwasserstoff event. unter Rühren bis zur Sättigung eingeleitet, dann filtriert und die ätherische Lösung im Vakuum eingedunstet. Das auf dem Filter verbleibende Schwefelblei wurde noch so oft in gleicher Weise mit Schwefelwasserstoff behandelt, als der Äther beim Verdunsten einen festen Rückstand hinterließ. Das resultierende Amid ist weiß und analysenrein. Schmp. 68—69°, der nach dem Umkry-

stallisieren des Amids aus Chloroform oder Äther, wobei es in feinen, weißen Nadeln erhalten wurde, sich nicht änderte.

0.1401 g Sbst.: 0.1578 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1430 g Sbst.: 29.4 ccm N (17°, 753 mm).

C₃H₅O₃N₂. Ber. C 30.51, H 5.09, N 23.73.

Gef. » 30.72, » 5.46, » 23.62.

α -Nitro- α -chlor-propionsäureamid, CH₃.C(Cl)(NO₂).(CO.NH₂) fällt beim Einleiten eines Chlorstroms in die eisgekühlte, wäßrige Lösung des Ammonium-*aci*-nitro-propionamids als weißer Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser glänzende, weiße Blättchen vom Schmp. 82° darstellt. In Alkohol, Aceton und heißem Wasser ist das Produkt leicht löslich, in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform unlöslich.

0.1155 g Sbst.: 0.1103 g AgCl.

C₃H₅O₃N₂Cl. Ber. Cl 23.28. Gef. Cl 23.62.

α -Nitro- α -brom-propionsäureamid, CH₃.C(Br)(NO₂).(CO.NH₂).

Zur Lösung von 3 g Ammonium-*aci*-nitro-propionamid in wenig Wasser wurden unter Eiskühlung 1.7 g Brom allmählich hinzugefügt; das Brom wird momentan entfärbt, und ein weißer Niederschlag (2.6 g) fällt aus, der, aus heißem Wasser umkrystallisiert, den Schmp. 89° zeigt. Die Löslichkeit ist die gleiche wie die des Chlorderivats.

0.1148 g Sbst.: 0.1084 g AgBr.

C₃H₅O₃N₂Br. Ber. Br 40.61. Gef. Br 40.19.

α -Nitro-propionsäure, CH₃.CH(NO₂).(COOH).

Das neutrale Kaliumsalz: 5 g Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureester wurden mit 50 ccm 20-prozentigem äthylalkoholischem Kali eine Viertelstunde lang am Rückflußkühler gekocht, heiß abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ein kleiner Teil des Kaliumsalzes krystallisiert aus dem Filtrat in langen Nadeln aus; der größte Teil (etwa 4 g) bleibt auf dem Filter zurück, stark verunreinigt durch Kaliumcarbonat.

Analyse des auskrystallisierten Produkts:

0.1131 g Sbst.: 5.4 ccm N (18°, 748 mm). — 0.1289 g Sbst.: 0.1067 g K₂SO₄.

C₃H₅O₄NK₂. Ber. N 7.18, K 40.00.

C₃H₅O₄NK₂ + C₂H₅.OH. » » 5.81, » 32.37.

Gef. » 5.43, » 35.36.

Der Analyse nach enthält das Kaliumsalz eine Molekel Alkohol gebunden, der im Vakuum sehr schwer fortgeht, eine Analogie zum

Nitromethan, das ja mit Natriumalkoholat ebenfalls ein alkoholhaltiges Natriumsalz liefert.

Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, in allen übrigen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Beim Versuch, es aus Alkohol oder alkoholischem Kali umzukristallisieren, krystallisiert in der Hauptsache durch Zersetzung entstandenes Kaliumcarbonat aus. In der Flamme verpufft es. Bleiacetat und Silbernitrat fällen aus der wäßrigen Lösung weiße, beim Erhitzen stark verpuffende Salze: das Silbersalz schwärzt sich leicht am Licht.

Das neutrale Natriumsalz: 5 g Ammonium-*aci*-nitro-propionsäureester wurden mit 40 ccm etwa 8-prozentigem alkoholischem Natron 20—25 Minuten am Rückflußkühler gekocht und heiß filtriert. Der Rückstand besteht aus fast reinem Natriumsalz. Er wurde zur Reinigung in sehr wenig Wasser gelöst und mit der 25—30-fachen Menge Alkohol gefällt. Zuerst scheidet sich Natriumcarbonat aus, das sich an den Wänden des Gefäßes festsetzt. Erst nach einiger Zeit krystallisiert das Natriumsalz der Nitropropionsäure in langen Nadeln aus. Das Salz ist in Wasser löslich, in anderen Lösungsmitteln unlöslich.

0.1280 g Sbst.: 0.1142 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{NNa}_2$. Ber. Na 28.22. Gef. Na 28.91.

Freie α -Nitro-propionsäure:

a) Aus dem Silbersalz.

Das aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitratlösung bei möglichstem Lichtabschluß erhaltene nitro-propionsaure Silber wurde fein gepulvert in wenig Wasser suspendiert und unter Eiskühlung mit der berechneten Menge *n*-Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit wurde hierauf ohne vorheriges Abfiltrieren des entstandenen Chlorsilbers schnell ausgeäthert, filtriert, das ätherische Filtrat mit Phosphorpentoxyd getrocknet und der Äther im Vakuum abgedunstet. Der Rückstand ist rein weiß und krystallinisch. Ausbeute aus 1.5 g Silbersalz 0.4 g Rohprodukt. Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff wurde die Säure in Form langer, weißer Nadeln vom Schmp. 61—61.5° (unter Gasentwicklung) erhalten.

0.0827 g Sbst.: 0.0922 g CO_2 , 0.0353 g H_2O . — 0.1211 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 757 mm).

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 30.26, H 4.20, N 11.77.

Gef. > 30.40, > 4.75, > 11.78.

In Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist die Säure schon in der Kälte leicht löslich; in Ligroin und Schwefelkohlenstoff löst sie sich in der Kälte wenig, in der Hitze leicht.

b) Aus dem Natriumsalz.

3 g des Natriumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit viel Äther überschichtet und das Ganze in eine Kältemischung gestellt. Unter gutem Umschütteln wurde die genau berechnete Menge *n*-Salzsäure zugegeben. Die Weiterbehandlung ist dieselbe wie bei der Darstellung aus dem Silbersalz. Schmp. 61—61.5° unter Gasentwicklung. Ausbeute 1.1 g.

0.2260 g Sbst.: 0.2494 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₈H₅O₄N. Ber. C 30.26, H 4.20.

Gef. • 30.09, • 4.28.

Nitro-acetaldehyd-phenylhydrazon wurde erhalten, als zu einer nicht zu verdünnten, wäßrigen Lösung des α -nitro-propionsauren Natriums so lange von einer Phenyl Diazoniumsulfatlösung hinzugesetzt wurde, als noch unter Gasentwicklung ein voluminöser, gelber Niederschlag ausfiel. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schoß das Produkt in goldgelben Blättchen an vom Schmp. 136.5° (in der Literatur angegeben zu 136—137°).

0.1211 g Sbst.: 25 ccm N (18°, 744 mm).

C₈H₉O₂N₃. Ber. N 23.46. Gef. N 23.33.

Freie Nitro-essigsäure.

Eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit viel Äther überschichtet; dazu wurde unter tüchtigem Schütteln und Kühlen mit einer Kältemischung nach und nach die berechnete Menge konzentrierter Salzsäure gegeben. Das Ganze wurde schnell im Scheidetrichter nochmals geschüttelt, die beiden Schichten getrennt, die wäßrige ein zweites Mal ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit Phosphorpentoxyd getrocknet und der Äther durch Verdunsten im Vakuum verjagt. Es hinterblieb freie Nitroessigsäure in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie.