

**378. Wilhelm Steinkopf und Alexander Supan:  
Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. XI. Mitteilung<sup>1)</sup>.  
Über  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure.**

[Aus den Chemischen Instituten der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Universitäten Breslau und Würzburg.]

(Eingegangen am 25. September 1911.)

Durch die Darstellung von Nitroessigsäure<sup>2)</sup> und von  $\alpha$ -Nitropropionsäure<sup>3)</sup> sind wir über die Eigenschaften von primären und sekundären  $\alpha$ -Nitrocarbonsäuren<sup>4)</sup> unterrichtet worden. Inzwischen sind übrigens auch von anderer Seite<sup>5)</sup> auf dem analogen Wege, der zur Nitroessigsäure führte, die Kaliumsalze von zwei weiteren sekundären  $\alpha$ -Nitrocarbonsäuren, nämlich von  $\alpha$ -Nitro-valeriansäure und  $\alpha$ -Nitro-*n*-capronsäure, gewonnen worden. Die freien Säuren konnten bis jetzt nicht dargestellt werden.

Tertiäre  $\alpha$ -Nitrocarbonsäuren waren bisher nicht bekannt. Wir haben daher die einfachste Säure dieser Art, die  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOH}$ , dargestellt und beschreiben im Folgenden ihre Gewinnung und ihre Eigenschaften.

Als Ausgangsprodukt benutzten wir das  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril, das von Piloty<sup>6)</sup> durch Oxydation von  $\alpha$ -Nitroso-isobuttersäurenitril mit Chlor bezw. Salpetersäure schon früher erhalten

<sup>1)</sup> X. Mitteilung, J. pr. [2] **83**, 453 [1911].

<sup>2)</sup> Steinkopf, B. **42**, 3925 [1909]; J. pr. [2] **81**, 119 [1910].

<sup>3)</sup> Steinkopf und Supan, B. **43**, 3239 [1910].

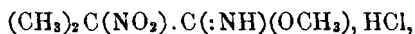
<sup>4)</sup> Wir bezeichnen als primäre Nitrocarbonsäuren solche mit der Gruppe  $\text{CH}_2(\text{NO}_2).\text{COOH}$ , also die Nitroessigsäure selbst, als sekundäre solche mit der Gruppe  $\text{CH}(\text{NO}_2).\text{COOH}$  und als tertiäre solche mit der Gruppe  $\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOH}$ .

<sup>5)</sup> Schmidt und Dieterle, A. **377**, 30 [1910]. Merkwürdig ist, daß diese Säuren saure Kaliumsalze bilden, während von der Nitroessigsäure und der  $\alpha$ -Nitropropionsäure nur die neutralen Alkalisalze auch bei Einwirkung von nur einer Molekel Alkali erhalten werden konnten. Diese sauren Salze sind intensiv gelb gefärbt (das saure Phenylhydrazinsalz der Nitroessigsäure ist übrigens farblos, s. B. **42**, 3929 [1909]). Wenn diese Körper, für die ein Konstitutionsbeweis nicht erbracht ist, wirklich Salze von  $\alpha$ -Nitrocarbonsäuren sind, so wäre ihre Farbe vielleicht durch das Zusammenwirken von Nitro- und Carboxylgruppe, ähnlich wie bei den Salzen von Dinotrokörpern, bedingt, die beide an der Salzbildung teilnehmen, so daß ihnen die Formel  $\text{R}.\text{CH} \left\langle \begin{array}{l} \text{NO}_2 \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \text{Me}$  zukäme.

<sup>6)</sup> Piloty, B. **31**, 1878 [1898]; Piloty und Graf Schwerin, B. **34**, 1863 [1901].

wurde. Da aber Piloty eine genaue Darstellungsmethode des Nitrils nicht angibt, und wir beim Arbeiten nach seiner Vorschrift nur sehr mangelhafte Ausbeuten erhielten, haben wir eine neue ausgearbeitet, indem wir das Nitronitril, unter Verzicht der Isolierung des Nitrosonitrils, direkt aus dem durch Anlagerung von wasserfreier Blausäure an Acetoxim erhaltenen  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäurenitril<sup>1)</sup> durch Oxydation mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung in ziemlich guter Ausbeute gewannen, wobei übrigens das von Piloty beschriebene Nebenprodukt gar nicht oder in nur sehr geringer Menge auftrat. Dabei wird zunächst das Permanganat unter Bildung des Nitrosonitrils, das sich durch eine auftretende blaue Farbe bemerkbar macht, bis zum Manganoxysalz reduziert; bei der weiteren Oxydation zum Nitronitril tritt Reduktion des Permanganats nur mehr bis zum Braunstein ein.

Durch direkte Verseifung konnten wir das Nitril in die Säure nicht überführen. Wir haben es daher mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht, wobei wir eigentlich, analog wie beim Trichlor-acetonitril<sup>2)</sup> und Nitroacetonitril<sup>3)</sup>, infolge der auch hier anwesenden negativen Nitrogruppe die Bildung von  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure-amid erwarteten, einem Körper, der schon früher durch Verseifen des Nitrils mit konzentrierter Salzsäure erhalten worden ist<sup>4)</sup>. Indessen trat hier merkwürdigerweise in fast quantitativer Ausbeute normale Bildung von Nitro-isobutyrimido-methyläther-Chlorhydrat,



ein. Durch Zersetzung mit Wasser wurde hieraus unter Abspaltung von Chlorammonium der noch unbekannt  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäuremethylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2) \cdot \text{COOCH}_3$ , als farbloses, unter vermindertem Druck unzersetzt siedendes Öl gewonnen, das durch Ammoniak in das schon erwähnte  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure-amid übergeführt werden konnte. Während nun die Nitroessigsäure und die  $\alpha$ -Nitropropionsäure aus ihrem Nitril, Amid bzw. Ester nur durch alkalische Verseifung erhalten werden konnten, ließ sich eine solche beim Nitroisobuttersäureester auf keine Weise durchführen. Wohl aber erhielten wir die gewünschte  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure, wenn wir den Ester entweder mehrere Wochen mit gewöhnlicher, konzentrierter Salzsäure, oder rascher, nämlich schon nach mehreren Tagen, wenn wir ihn mit

<sup>1)</sup> v. Miller und Plöchl, B. 25, 2070 [1892]; Münch, B. 29, 62 [1896].

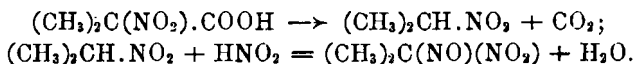
<sup>2)</sup> Steinkopf, B. 40, 1643 [1907].

<sup>3)</sup> Steinkopf, B. 42, 617 [1909]; s. a. die folgende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Piloty und Graf Schwerin, loc. cit.

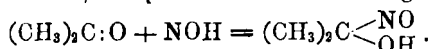
einer bei der Temperatur einer Eis-Kochsalz-Kältemischung gesättigten wäßrigen Chlorwasserstoffsäure in geschlossenen Gefäßen ruhig stehen ließen. Dabei fiel die Säure in fast reiner Form in dicken, prismatischen Krystallen vom Schmp. 93—94° aus; durch Ausäthern des mit Eis verdünnten salzsauren Filtrats konnte eine weitere Menge noch reinerer Säure vom Schmp. 95° erhalten werden.

Der Konstitutionsbeweis der Säure konnte außer durch die Analyse dadurch erbracht werden, daß eine wäßrige Lösung des durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure erhaltenen Ammoniumsalzes mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt wurde. Dabei trat unter Kohlendioxyd-Entwicklung Bildung eines blauen Öles ein, das bald zu weißen Krystallen erstarrte, die nach Schmelzpunkt und Analyse sich als identisch mit Propyl-pseudo-nitrol erwiesen. Die Reaktion ist also folgendermaßen verlaufen:



Die  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure unterscheidet sich von der Nitroessigsäure und von der  $\alpha$ -Nitropropionsäure besonders dadurch, daß sie nicht wie jene hygroskopisch ist. Sie löst sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol und Äther, weniger in kaltem, leicht in heißem Chloroform und sehr wenig in Schwefelkohlenstoff. Aus heißem Schwefelkohlenstoff läßt sie sich, allerdings nur bei großer Vorsicht und unter beträchtlichen Verlusten, umkrystallisieren. Sie hält sich, trocken aufbewahrt, längere Zeit unverändert; schließlich zerfließt sie unter Gasentwicklung zu einem blauen Öle, das vermischt ist mit farblosen, blau schmelzenden Krystallen. Dabei tritt gleichzeitig Entwicklung von salpetriger Säure auf. Wir haben in Gemeinschaft mit Hrn. L. Hug versucht, dieses blaue Öl zu identifizieren; dies ist uns aber, da wir bei der Schwierigkeit der Herstellung der Säure genügend große Mengen nicht zur Verfügung hatten, bisher nicht gelungen. Daß der blaue Körper eine echte Nitrosoverbindung ist, geht daraus hervor, daß er in sehr schöner Weise die Liebermännische Reaktion gibt. Übrigens entsteht auch beim Schmelzen der Säure zunächst unter Kohlendioxyd-Entwicklung ein farbloses Öl, das bei weiterem vorsichtigem Erhitzen unter plötzlicher Zersetzung sich blau färbt, um dann zu einem weißen, festen Körper zu erstarren, der beim Erhitzen nicht mehr schmilzt, sondern verkohlt. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser tritt ebenfalls unter Gasentwicklung Blaufärbung und Entwicklung eines stechenden, für viele Nitrosokörper typischen Geruches ein; dabei scheidet sich gleichzeitig eine kleine Menge einer festen, in Wasser schwer löslichen Substanz aus. Auch beim Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln,

wie Xylol oder Nitrobenzol, tritt die blaue Färbung ein, in letzterem allerdings nur für ganz kurze Zeit, um sofort wieder zu verschwinden. Das einfachste wäre, mit Piloty<sup>1)</sup>, der irrthümlicherweise schon früher glaubte,  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure in Händen gehabt zu haben, anzunehmen, daß die Säure sich in Kohlendioxyd und sekundäres *aci*-Nitropropan, und dieses wieder in Aceton und Nitrosyl spaltet. Unter Addition des Nitrosyls an das Aceton würde sich dann ein Nitrosoalkohol bilden können, entsprechend der Gleichung:



Indessen würde sich dieser doch wahrscheinlich leicht in Acetoxim umlagern; letzteres nachzuweisen, gelang uns bisher nicht. Die Untersuchungen hierüber sollen fortgesetzt werden.

Der hohe Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure ist einigermaßen merkwürdig. Während von den drei nicht substituierten Säuren — Essigsäure, Propionsäure und Isobuttersäure — letztere den tiefsten Schmelzpunkt hat und von den entsprechenden  $\alpha$ -bromierten Säuren die  $\alpha$ -Bromisobuttersäure allerdings höher als die  $\alpha$ -Brompropionsäure, aber immer noch tiefer als die Bromessigsäure schmilzt, liegt von den drei  $\alpha$ -nitrosubstituierten Säuren der Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure auffallenderweise am höchsten<sup>2)</sup>.

Auf dem Spatel in der Flamme erhitzt, schmilzt die Säure unter Gasentwicklung, um dann ähnlich der Nitroessigsäure und  $\alpha$ -Nitropropionsäure schwach zu verpuffen.

Außer dem Ammoniumsalz, das, wie erwähnt, durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure gewonnen werden kann, aber so zersetzlich ist, daß es schon nach 24 Stunden unter Bildung flüchtiger Bestandteile vollständig verschwindet, haben wir versucht, das Natriumsalz herzustellen. Wir erhielten auch beim Zufügen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung zur alkoholischen Lösung der Säure einen weißen Niederschlag, der seinem Verhalten nach in der Hauptsache das gewünschte Natriumsalz war, der Analyse nach aber mit durch teilweise Zersetzung entstandenem Natriumcarbonat verunreinigt war.

Beim Zufügen von Phenylhydrazin zur ätherischen Lösung der Säure entsteht das Phenylhydrazinsalz, das beständiger als das der Nitroessigsäure ist.

<sup>1)</sup> Piloty, loc. cit.

<sup>2)</sup> Schmelzpunkte von: Essigsäure +16.7°, Propionsäure —36.5°, Isobuttersäure —79°, Bromessigsäure 50—51°,  $\alpha$ -Brompropionsäure 24.5°,  $\alpha$ -Bromisobuttersäure 48°, Nitroessigsäure 88—89°,  $\alpha$ -Nitropropionsäure 61.5°,  $\alpha$ -Nitroisobuttersäure 95°.

## Experimentelles.

$\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{CN}$ .

5 g Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril werden in 50 ccm Wasser gelöst. Dazu gibt man eine mit 8 g konzentrierter Schwefelsäure versetzte, 5-prozentige, wäßrige Lösung von 8.5 g Kaliumpermanganat allmählich hinzu, indem man die Temperatur nicht über  $30^\circ$  steigen läßt. Anfangs tritt klare Lösung unter Blaufärbung ein, später scheidet sich Braunstein ab. Am Schlusse der Operation soll das Permanganat nach längerem Stehen nicht mehr entfärbt werden. Man gibt dann Natriumbisulfatlösung in kleinen Mengen hinzu, bis aller Braunstein gelöst ist. sättigt die Lösung mit gepulvertem Kochsalz und äthert mehrfach aus. Der ätherische Auszug wird erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wird im Vakuum fraktioniert. Sdp.  $73^\circ$  bei 12 mm Druck. Ausbeute 3.2 g.

0.1933 g Sbst.: 42.8 ccm N ( $25^\circ$ , 752 mm.)

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 24.57. Gef. N 24.41.

Nitro-isobutyrimido-methyläther-Chlorhydrat,  
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{C}(:\text{NH}).\text{OCH}_3.\text{HCl}$ .

5 g  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäurenitril und 1.5 g absoluter Methylalkohol werden in 25 g trockenem Äther gelöst; in diese Lösung wird unter Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24 Stunden ist der salzsaure Imidoäther völlig in schönen, weißen Krystallen ausgefallen, die ohne weitere Reinigung lediglich nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen auf Ton zur Analyse verwandt wurden.

0.2426 g Sbst.: 0.1874 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 19.45. Gef. Cl 19.11.

$\alpha$ -Nitro-isobuttersäure-methylester,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2).\text{COOCH}_3$ .

Der salzsaure Imidoäther wird in nicht zu viel Wasser eingetragen. Dabei fällt ein Öl aus, das nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers im Vakuum rektifiziert wird. Sdp.  $73-74^\circ$  bei 12 mm Druck.

0.1483 g Sbst.: 0.2226 g  $\text{CO}_2$ , 0.0765 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1207 g Sbst.: 10.5 ccm N ( $19.5^\circ$ , 754.5 mm).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 40.83, H 6.17, N 9.52.

Gef. » 40.64, » 5.73, » 9.98.

Läßt man den Ester mit dem dreifachen Volumen bei  $0^\circ$  gesättigten Ammoniaks stehen, so sind nach einigen Tagen am Boden

des Gefäßes schöne, große Krystalle entstanden, die dem Schmp. von 117–119° nach aus  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure-amid bestehen. Aus den Mutterlaugen können durch Abdunsten im Vakuum weitere Mengen gewonnen werden.

$\alpha$ -Nitro-isobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{COOH}$ .

Je 2 g des Esters werden mit 10 ccm einer bei  $-10^\circ$  bis  $-20^\circ$  mit Chlorwasserstoff gesättigten wäßrigen Salzsäure im Einschmelzrohr oder in einer gut verschlossenen Stöpselflasche bei Zimmertemperatur, ohne zu schütteln, stehen gelassen. Schon nach wenigen Tagen beginnt die Ausscheidung von Krystallen, die nach etwa 8 Tagen beendet ist. (Man kann auch mit gewöhnlicher konzentrierter Salzsäure verseifen, doch dauert die Verseifung dann etwa sechsmal so lange.) Die Krystalle werden abfiltriert und im Vakuum über Kali und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Schmp. 93–94°. Durch Ausäthern des mit Eiswasser verdünnten salzsauren Filtrats, Trocknen der ätherischen Lösung mit Phosphorpeutoxyd und Abdunsten des Äthers über Kali und konzentrierter Schwefelsäure kann eine weitere Menge Säure vom Schmp. 95° gewonnen werden.

Analyse der direkt auskrystallisierten Säure:

0.1089 g Sbst.: 0.1462 g  $\text{CO}_2$ , 0.0588 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 36.08, H 5.26.

Gef. » 36.61, » 5.99.

Analyse der durch Ausäthern gewonnenen Säure:

0.1863 g Sbst.: 0.2469 g  $\text{CO}_2$ , 0.0926 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1198 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 746 mm).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$ . Ber. C 36.08, H 5.26, N 10.52.

Gef. » 36.14, » 5.52, » 10.35.

### Überführung der

#### $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure in Propyl-pseudonitrol.

0.678 g  $\alpha$ -nitro-isobuttersaures Ammonium, das durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure gewonnen war, wurde mit einer Lösung von 0.293 g (Theorie = 0.287 g) Natriumnitrit in 1 ccm Wasser versetzt und darauf mit einer Lösung von 0.8 g Schwefelsäure in 7 ccm Wasser unter Eiskühlung und Umschütteln angesäuert. Unter Kohlendioxid-Entwicklung färbte sich die Flüssigkeit intensiv blau, und es schieden sich blaue Öltröpfchen ab, die sich bald zusammenballten. Dann wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, das schwach bläulich gefärbte Pseudonitrol abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Da die Menge zum Umkrystallisieren zu gering war, wurde sie nach gutem Pulvern nochmals mit

Natronlauge geschüttelt, filtriert, mit Wasser tüchtig ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.148 g; Schmp. 74–75° (angegeben in der Literatur 73–75°) unter Blaufärbung.

0.1388 g Sbst.: 28.8 ccm N (17°, 744 mm).

$C_3H_6O_3N_2$ . Ber. N 23.73. Gef. N 23.57.

Ammoniumsals der  $\alpha$ -Nitro-isobuttersäure. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine konzentrierte ätherische Lösung der Nitroisobuttersäure erstarrt das Ganze unter Ausscheidung des weißes Ammoniumsalses. Es wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Da eine Reinigung und ein Trocknen bis zum konstanten Gewicht bei der Zersetzlichkeit der Substanz nicht möglich waren, wurde schon kurze Zeit nach der Herstellung analysiert. Die Analyse gibt daher etwas zu viel Stickstoff, wohl von etwas zurückgehaltenem Ammoniak.

0.1662 g Sbst.: 29.6 ccm N (25°, 751 mm).

$C_4H_{10}O_4N_2$ . Ber. N 18.66. Gef. N 19.61.

Natriumsals. (Bearbeitet von Leo Hug.) Zur alkoholischen Lösung der Säure wurde alkoholische Natriumäthylatlösung gegeben und der entstandene weiße Niederschlag nach dem Filtrieren mit Äther gewaschen und getrocknet.

0.1894 g Sbst.: 0.1160 g  $Na_2SO_4$ .

$C_4H_6O_4NNa$ . Ber. Na 14.84. Gef. Na 19.84.

In Wasser ist es leicht löslich; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure tritt Gasentwicklung und Blaufärbung ein. Auf dem Spatel erhitzt, verpufft es nicht.

Phenylhydrazinsals. (Bearbeitet von L. Hug.) Zur alkoholischen Lösung der Säure wurde etwa dieselbe Menge Phenylhydrazin gegeben. Nach kurzer Zeit schieden sich unter Erwärmung weiße Krystallblättchen ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wurden. Das Sals hält sich etwa einen Tag ziemlich unverändert; dann beginnt es, unter Rückbildung von Phenylhydrazin zu verschmieren.

0.0942 g Sbst.: 0.1727 g  $CO_2$ , 0.0534 g  $H_2O$ .

$C_{10}H_{15}O_4N_3$ . Ber. C 49.79, H 6.22.

Gef. > 49.98, > 6.30.