wurde mit Aether ausgeschüttelt, welcher indessen nur einen geringen Rückstand hinterliess. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte eine Säure aus, die sich als Bernsteinsäure erwies.

Die Reduction der Desoxalsäure findet somit nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure statt.

2. Zur Darstellung von Nitrofettsäuren;

von J. Lewkowitsch.

Die Darstellung der Nitrofettsäuren ist schon lange das Ziel zahlreicher Untersuchungen gewesen. Obgleich aber eine Reihe von Angaben vorliegt, so erscheint doch durch keine derselben die Existenz einer Nitrofettsäure sicher festgestellt

Der nächstliegende Weg zu ihrer Gewinnung — die Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren — ist nur von Dessaigne¹⁾ und Wirz²⁾ mit angeblichem Erfolg betreten worden. Ersterer erhielt durch längeres Erhitzen von Valeriansäure mit gewöhnlicher Salpetersäure eine krystallinische Substanz, die er für Nitrovaleriansäure oder Nitroangelicasäure ansieht; letzterer will aus den Säuren des Cocosnussöls ein Gemenge von Nitrocapronsäure und Nitrocaprinsäure erhalten haben. Alle anderen Forscher, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten³⁾, geben übereinstimmend an, dass die Fettsäuren und Oelsäuren durch Salpetersäure zu niedrigeren Fettsäuren und zu zweibasischen Säuren (Korksäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure) oxydirt werden.

Einen günstigeren Erfolg ergab scheinbar die Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone. Chancel⁴⁾ erhielt durch Erwärmen von Butyron mit gewöhnlicher Salpetersäure

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **79**, 374.

²⁾ Daselbst **104**, 294.

³⁾ Vgl. namentl. Wirz, das., Redtenbacher, das. **59**, 44, und Erlenmeyer, das. **180**, 210.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. **52**, 295.

160 Lewkowitsch: Darstellung von Nitrofettsäuren.

eine ölige Flüssigkeit, die er für Nitrobuttersäure, später¹⁾ für Nitropropionsäure ausgiebt. Brazier und Gossleth²⁾ wollen aus Capron Nitrovaleriansäure als eine ölige Flüssigkeit erhalten haben. Kurz³⁾ bestätigt die Bildung von Nitropropionsäure aus Butyron; seine Angaben weichen aber von denen Chancel's etwas ab. Noch positiver sind die Angaben von E. Schmidt.⁴⁾ Aus Butyron soll Nitropropionsäure, aus Valeron Nitrobuttersäure, aus Capron Nitrovaleriansäure entstehen; erstere beiden Säuren wurden als Oele beschrieben, letztere als eine krystallinische Substanz, die mit dem von Dessaigne aus Valeriansäure erhaltenen Körper identisch ist. Seitdem aber in neuester Zeit Chancel gefunden hat⁵⁾, dass seine aus Butyron entstehende vermeintliche Nitropropionsäure $C_3H_5(NO_2)O_2$ Dinitropropan $C_3H_6(NO_2)_2$ darstellt, müssen auch die Angaben von Kurz und E. Schmidt eine ähnliche Deutung finden.

Es sei noch angeführt, dass Kolbe⁶⁾ die Einwirkung von Salpetersäure auf Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ untersuchte, in der Erwartung, Nitroessigsäure zu erhalten, aber zu keinem Resultate gelangte.

Die einzige sicher festgestellte Nitrofettsäure ist die von Kullhem⁷⁾ durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kamphersäuremutterlaugen dargestellte, sogenannte Dinitroheptylsäure (Dinitrocapronsäure), aus welcher Kachler⁸⁾ die Mononitroheptylsäure gewann und sie als eine Nitrocapronsäure erkannte.

Zur Nitrirung der Fettsäuren. Obgleich die Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren nicht zu dem gewünschten Resultate zu führen versprach, so erschien es

1) Ann. Chem. Pharm. **64**, 331.

2) Das. **75**, 262.

3) Das. **161**, 208.

4) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 598.

5) Compt. rend. **86**, 1405.

6) Dies. Journ. [2] **5**, 428.

7) Ann. Chem. Pharm. **163**, 231.

8) Das. **191**, 155.

doch angezeigt, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen, da eine genaue Durchsicht aller früheren Angaben zeigte, dass die zur Nitrirung gegenwärtig als wesentlich erkannten Bedingungen nicht eingehalten worden sind. Die Fettsäuren wurden meist mit gewöhnlicher Salpetersäure längere Zeit gekocht, wobei die eventuell gebildeten Nitrofettsäuren leicht zerstört werden konnten. Es war daher geboten, die Einwirkung von Salpetersäure unter Bedingungen vorzunehmen, die eine Oxydation möglichst ausschlossen. Die Versuche wurden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,483 und 1,550, ferner mit einem Gemenge dieser Säuren mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,845) bei gewöhnlicher Temperatur und bei schwachem Erwärmen ausgeführt; sie beschränkten sich auf Capronsäure und Stearinsäure. Die angewandte Capronsäure war Gährungsapronsäure, welche constant bei $199 - 201^{\circ}$ siedete. In Salpetersäure (spec. Gew. 1,483) und im Gemenge dieser Säure mit Schwefelsäure löst sich die Capronsäure unverändert auf. Es wurde dann das Gemenge auf dem Wasserbade erwärmt, bis Kohlensäureentwicklung eintrat, und das Product in Eiswasser gegossen. Die hierbei abgeschiedene Capronsäure erwies sich als stickstofffrei. Die wässrige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Auszug verdunstet und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Es hinterblieb eine geringe Menge unveränderter Capronsäure, während aus der wässrigen Lösung beim Verdunsten reine Oxalsäure auskrystallisirte. Das gleiche Resultat wurde auch bei längerem Erwärmen der Mischung, bis Nitrodämpfe auftraten, erhalten.

Es wurde dann concentrirteste Salpetersäure (spec. Gew. 1,550) angewandt, aber mit demselben Erfolge; in dem Gemenge mit Schwefelsäure findet beim Schütteln schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt.

Ganz ähnlich waren die Erscheinungen bei der Stearinsäure. Dieselbe löst sich in concentrirter Salpeterschwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erwärmung und starker Kohlensäureentwicklung. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten unveränderte Stearinsäure und

162 Lewkowitsch: Darstellung von Nitrofettsäuren.

in ganz geringer Menge eine ölige Fettsäure. Aus dem wässrigen Filtrate scheiden sich nach dem Eindampfen Oxalsäurekrystalle aus; auf der Oberfläche schwammen weisse Klümpchen, die aus heissem Wasser in feinen seideglänzenden Nadeln krystallisirten und sich als Korksäure erwiesen. Ihr Schmelzpunkt betrug 128° , übereinstimmend mit der Angabe von Schröder.¹⁾

Darstellung von Nitrofettsäuren mittelst Silbernitrit.

Der einzige Weg, der zur Gewinnung von Nitrofettsäuren zu führen versprach, war die Einwirkung des von V. Meyer mit so glänzenden Erfolgen in die chemische Synthese eingeführten Silbernitrits auf halogensubstituirte Fettsäuren oder ihre Aether.

Auch in dieser Richtung sind schon vielfache Versuche angestellt worden. Steiner²⁾ liess auf Monochloressigsäureäther Kaliumnitrit einwirken, in der Erwartung, Nitroessigsäureäther $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ zu gewinnen, erhielt aber nur äthyl-oxalsaures Kalium $\text{CO} \cdot \text{OK}$ $\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2 \text{H}_5$. Kolbe³⁾ brachte in gleicher Absicht Kaliumnitrit mit chloressigsäurem Kalium in Wechselwirkung und erhielt dabei Nitromethan, $\text{CH}_3 (\text{NO}_2)$, wahrscheinlich entstanden durch Zersetzung der zuerst gebildeten Nitroessigsäure. V. Meyer⁴⁾ versuchte die Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther, konnte aber „keine glatte Reaction erzielen“.

Interessant sind ferner folgende Versuche zur Synthese der Nitrofettsäuren. V. Meyer und Rilliet⁵⁾ liessen auf Chlorkohlensäureäther $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \diagup \diagdown \\ \text{OC}_2 \text{H}_5 \end{smallmatrix}$, Nitromethannatrium,

1) Ann. Chem. Pharm. **143**, 33.

2) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 383.

3) Dies. Journ. [2] **5**, 428.

4) Ann. Chem. Pharm. **171**, 45.

5) Ber. Berl. chem. Ges. **5**, 1030.

$\text{CH}_2\text{Na}(\text{NO}_2)$, einwirken, wobei Nitroessigsäureäther entstehen konnte; sie erhielten ein stickstoffhaltiges Oel, das zu einem Firniss eintrocknete und beim Erhitzen sich zersetzte. Ein ähnliches Resultat erhielten Meyer und Wurster¹⁾ bei der Einwirkung von Nitroäthan in alkoholischer Kalilauge auf Jodessigäther; es entstand neben Nitroäthan ein Oel, vielleicht Nitrobuttersäureäther, das gegen 200° unter Zersetzung siedete.

Trotz dieser negativen Resultate hervorragender Forscher erschien es immerhin wahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Silbernitrit auf Jodfettsäuren oder ihre Ester Nitrofettsäuren entstehen könnten; in der That haben die Versuche diese Erwartungen bestätigt.

1) Einwirkung von Silbernitrit auf Jodessigsäureäther. Der Jodessigsäureäther wurde durch Erhitzen von reinem Chloressigsäureäther (bei 143° siedend) mit Jodkalium und 96 % Alkohol auf dem Wasserbade bei Lichtabschluss dargestellt, das Product mit Wasser gefällt, mittelst schwefeliger Säure vom ausgeschiedenen Jod befreit und nach dem Trocknen fractionirt. Die Ausbeute und Umsetzung ist eine nahezu vollständige, indem auf 400 Grm. zwischen $178\text{--}181^\circ$ siedenden Jodessigsäureäthers nur gegen 10 Grm. höher und niedriger siedender Fractionen resultirten. Mittelst Silber vom ausgeschiedenen Jod befreit, ist der Aether bei Lichtabschluss ziemlich beständig und scheidet nur langsam Jod aus.²⁾

Zur Darstellung von Nitroessigsäureäther wurde reiner

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 1169.

²⁾ Die Ausscheidung von Jod aus Jodessigsäureäther, namentlich beim Destilliren und bei dessen Darstellung, liess vermuthen, dass hierbei durch Verkettung zweier Essigsäurereste Bernsteinsäureäther gebildet wird:

In der That wurde durch Fractioniren des höher siedenden Antheils des Rohproductes eine kleine Menge einer bei $210\text{--}215^\circ$ siedenden Flüssigkeit gewonnen, deren Siedepunkt mithin dem des Bernsteinsäureäthyläthers (217°) nahe liegt.

164 Lewkowitsch: Darstellung von Nitrofettsäuren.

Jodessigsäureäther mit unverändertem trocknen Silbernitrit allmählich versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich viel Jodsilber gebildet. Zur Vollendung der Umsetzung wurde dann noch mit etwas überschüssigem Silbernitrit im Oelbade auf 130° erhitzt (die Zersetzungstemperatur des trocknen Silbernitrits war gegen 140° gefunden), bis der stechende Geruch des Jodessigäthers verschwunden, und in einer abfiltrirten Probe nicht mehr Jod nachzuweisen war. Das Product wurde mit absolutem Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und in geringer Menge ausgeschiedenes Silbernitrit abfiltrirt. Es resultirte eine schwach gelblich gefärbte, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehm frischem, äthylnitritähnlichem Geruch. Beim Destilliren derselben ging eine geringe Menge zwischen 100° bis 150° über, in welcher Nitromethan vermuthet, aber mittelst der V. Meyer'schen Reactionen nicht nachgewiesen werden konnte. Die Hauptmenge destillirte zwischen 150° bis 160° , ein geringer Theil zwischen 170° — 180° , von dessen Untersuchung jedoch Abstand genommen wurde. Durch weitere Fractionirung konnte kein beständiger Siedepunkt erhalten werden, sondern fand stets, auch im luftverdünnten Raume, theilweise Zersetzung statt. Es wurde daher die nach einmaliger Destillation zwischen 150° — 160° siedende Fraction der Untersuchung unterworfen. Um sie von Zersetzungsproducten zu befreien, wurde sie mit Wasser gewaschen und über geschmolzener Pottasche getrocknet, da Chlورcalcium sich darin auflöste. Die Elementaranalyse bot anfangs Schwierigkeiten dar, indem im Kaliapparat stets salpetrige Säure nachzuweisen war. Erst bei Anwendung einer sehr langen Kupferoxyd- und Kupferschicht und bei sehr langsamer Verbrennung wurden constante Resultate gewonnen.

0,3662 Grm. Substanz gaben 0,5139 Grm. CO_2 und 0,1748 Grm. H_2O , entsprechend 38,02 % C und 5,30 % H.

0,1722 Grm. gaben nach Dumas 18,5 Ccm. Stickstoff bei $19,5^{\circ}$ und 753,5 Mm. Druck, entsprechend 12,2 % Stickstoff.

Die Formel des Nitroessigsäureäthers $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ verlangt 36,1 % C, 5,26 % H und 10,5 % N.

Es unterliegt mithin keinem Zweifel, dass die aus Jodessigsäureäther mittelst Silbernitrit gewonnene, bei 150° bis 160° siedende Substanz, obgleich noch unrein, die Zusammensetzung des Nitroessigsäureäthers besitzt. Dagegen erscheint es fraglich, ob die Substanz wirklich einen Nitrokörper darstellt, oder als der Salpetrigsäureester der Glycolsäure CH_2ONO
 $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ aufzufassen ist; wie ja auch von V. Meyer neben Nitroäthanen fast stets Salpetrigsäureester erhalten wurden. Für letztere Auffassung spricht der Umstand, dass die Substanz sich in Kalilauge erst nach einigen Stunden allmählich auflöst, unter Bildung von salpetrigsaurem Kali; es gelang jedoch nicht, in der Lösung Glycolsäure nachzuweisen. Beim Verseifen des Aethers mit Barytwasser konnte nur eine ganz geringe Menge eines Bariums Salzes erhalten werden.

Von der weiteren Untersuchung der Substanz wurde vorläufig Abstand genommen, da Versuche mit der β -Jodpropionsäure zu besseren Resultaten geführt hatten.¹⁾

2) Einwirkung von Silbernitrit auf β -Jodpropionsäureäther. Da die geringe Beständigkeit der Nitroessigsäure in ihrer Structurformel $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ einige Deutung findet und für die α -Nitropropionsäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, das gleiche Verhalten zu erwarten war, so wurden die weiteren Versuche auf die Darstellung der vermuthlich beständigeren β -Nitropropionsäure $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ gerichtet.

Die β -Jodpropionsäure $\text{CH}_2\text{JCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ wurde nach dem Verfahren von Beilstein aus Glycerinsäure mittelst Jodphosphor dargestellt und durch Umkrystallisiren gereinigt; sie schmolz bei 81° — 82° . Der Aether der Jodpropionsäure

¹⁾ Beim Niederschreiben dieser Abhandlung wurde uns die Notiz von Forcrand im Maiheft der Compt. rend. bekannt. Derselbe erhielt den Nitroessigsäureäther durch Einwirkung von Silbernitrit auf Bromessigsäureäther als eine gegen 151° siedende Flüssigkeit, die bei wiederholtem Destilliren sich theilweise zersetzt; durch Reduction gewann er aus demselben Glycocollsilber.

166 Lewkowitsch: Darstellung von Nitrofettsäuren.

ist zuerst von Wislicenus und Limpach¹⁾ durch Sättigen der Lösung von 1 Thl. Säure in 3 Thln. Alkohol mit Chlorwasserstoffgas dargestellt worden. Von der Destillation des rohen Aethers nahmen sie seiner Zersetzbarkeit wegen Abstand; ferner scheint ihnen eine interessante Zersetzung bei der Darstellung des Aethers entgangen zu sein.

Bei wiederholten Darstellungen des Aethers nach dem erwähnten Verfahren wurde bald wahrgenommen, dass die Ausbeute eine sehr ungenügende war und stets weniger als 50 % betrug. Auch bei Anwendung von absolutem Alkohol und Beobachtung aller zur Aetherificirung nöthigen Maassnahmen konnte keine bessere Ausbeute erzielt werden. Es war daher zu vermuthen, dass der Aether oder die Säure, obgleich der Kolben mit einem aufsteigenden Rohr verbunden war, sich verflüchtigte. Es wurde daher das Rohr mit einem Kaliapparat, der Wasser enthielt, verbunden, und in kurzer Zeit ein schweres Oel in beträchtlicher Menge (auf 60 Grm. Jodpropionsäure gegen 15 Grm.) aufgefangen. Dasselbe erwies sich seinem Siedepunkte und der Analyse nach als Jodäthyl. Die Entstehung des Jodäthyls ist wahrscheinlich durch eine Spaltung der Jodpropionsäure oder ihres Aethers in Acrylsäure und Jodwasserstoff (wie das schon früher beim Erhitzen der freien Säure beobachtet worden) zu erklären:

der Jodwasserstoff bildet weiter, auf Alkohol einwirkend, Jodäthyl. Da der gereinigte und destillirte Jodpropionsäureäther sich als chlorhaltig erwies, so hatte vermuthlich der gebildete Acrylsäureäther sich theilweise mit Chlorwasserstoff zu β -Chlorpropionsäureäther verbunden.

Der rohe Jodpropionsäureäther wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und entfärbt, mittelst Chlorcalcium getrocknet²⁾ und dann, um ihn von dem eventuell

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **192**, 129.

²⁾ Wislicenus und Limpach wenden zum Trocknen Pottasche an, doch konnte eine schädliche Einwirkung des Calciumchlorids von mir nicht beobachtet werden.

gebildeten Chlorpropionsäureäther zu befreien, destillirt. Fast die ganze Menge desselben ging zwischen 160° — 170° über, nur ein geringer Theil oberhalb und unterhalb dieser Temperatur; die Zersetzung beim Destilliren unter Abscheidung von Jod ist nur unbedeutend.

Bei der Analyse des Productes gaben 0,2845 Grm. Substanz 0,2961 Grm. Jodsilber = 0,1600 Grm. Jod, entsprechend 56,2 %; die Formel verlangt 55,7 %.

Ein vortheilhafteres Verfahren zur Darstellung des β -Jodpropionsäureäthers ergab sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung der Säure mit wenig Schwefelsäure.

Zur Darstellung des Nitropropionsäureäthers wurden je 10—20 Grm. β -Jodpropionsäureäther mit etwas überschüssigem Silbernitrit allmählich versetzt, zum Verhindern des Zusammenbackens etwas Sand hinzugefügt, und, da die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrat, auf dem Wasserbade unter fortwährendem Umschütteln erwärmt, bis in einer abfiltrirten Probe (nach dem Glühen mit Kalk) nicht mehr Jod nachzuweisen war. Das Product wurde mit Aether ausgezogen, die Lösung abgedampft und in geringer Menge ausgeschiedenes Silbernitrit abfiltrirt. Beim Destilliren sonderten sich deutlich zwei Fractionen ab, eine zwischen 150° — 180° , die andere zwischen 200° — 230° siedend. Durch dreimaliges Fractioniren der ersten Fraction wurde eine bei 161° — 165° constant siedende Flüssigkeit erhalten; nur wenige Tropfen gingen oberhalb und unterhalb dieser Temperatur über. Dieselbe bildet den gesuchten Nitropropionsäureäther. Aus dem bei 200° — 230° siedenden Antheile konnte durch mehrmaliges Fractioniren eine bei 225° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, deren Untersuchung vorläufig noch zurückgestellt ist.

Der bei 161° — 165° siedende Nitropropionsäureäther bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Die Elementaranalyse gab erst bei Anwendung einer sehr langen Kupferschicht und sehr langsamem Verbrennen constante Resultate.

1) 0,4252 Grm. Substanz gaben 0,6405 Grm. CO_2 und 0,2423 Grm. H_2O , entsprechend 41,08 % C und 6,33 % H.

168 Lewkowitsch: Darstellung von Nitrofettsäuren.

2) 0,1770 Grm. Substanz gaben 0,2671 Grm. CO_2 und 0,1029 Grm. H_2O , entsprechend 41,15 % C und 6,46 % H.

Berechnet für			Gefunden.	
$\text{C}_3\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$.			1.	2.
C ₅	60	40,82	41,08	41,15
H ₉	9	6,12	6,33	6,46
N	14	9,52	—	—
O ₄	64	43,54	—	—
	147	100,00		

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas konnten keine ganz befriedigende Resultate erhalten werden, da trotz einer ziemlich langen Kupferschicht stets Stickstoffoxyd hindurchging, wodurch das Stickstoffvolum vergrößert wurde. Die erhaltenen Werthe für Stickstoff schwankten zwischen 11—12 %. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die Substanz als Nitropropionsäureäther. Dieselbe wurde nach der so ausgezeichneten neuesten Methode von V. Meyer durch Luftverdrängung ausgeführt:

0,0828 Grm. Substanz in Aethylbenzoatdampf vergast, verdrängten 14,6 Ccm. Luft von 20° bei 753 Mm. Druck.

Berechnet für	Gefunden.
$\text{C}_3\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5$.	
Dampfdichte: 5,09	4,85

Der Nitropropionsäureäther löst sich in Kalilauge beim Schütteln allmählich auf, wird aber durch Säuren nicht wieder gefällt. Da in der Lösung keine salpetrige Säure nachzuweisen ist, so findet mithin (anders als beim Nitroessigsäureäther) eine blosse Verseifung des Aethers statt. Es wurde daher versucht, durch Verseifen des Aethers mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur die freie Nitropropionsäure darzustellen. Nach der Lösung des Nitropropionsäureäthers wurde mit Schwefelsäure übersättigt, mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Bei wiederholten Versuchen gelang es nur einmal, die Nitropropionsäure in krystallinischem Zustande zu erhalten, in welchem sie sich mit der (wie später angegeben) aus Jodpropionsäure dargestellten krystallinischen Nitropropionsäure identisch erwies. Bei drei anderen Darstellungen

resultirte nach dem Verdunsten der Lösung eine dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer harten glasartigen Masse erstarrte. Dieselbe löste sich leicht in Wasser auf und reagirte sauer. Bariumchlorid fällte aus der wässrigen Lösung ein harziges Bariumsalz, das auch in heissem Wasser unlöslich war. Mit Bariumcarbonat wurde unter Kohlensäureentwicklung eine gleiche Masse erhalten. Silbernitrit gab einen flockig-gelatinösen Niederschlag, der sich rasch schwärzte. Bei diesen so unerquicklichen Eigenschaften der gummiartigen Säure, vielleicht einer polymeren Modification der Nitropropionsäure, wurde von einer weiteren Untersuchung derselben Abstand genommen, zumal da auf anderem Wege die reine Nitropropionsäure leicht zu gewinnen war.

3) Einwirkung von Silbernitrit auf β -Jodpropionsäure. Darstellung der freien β -Nitropropionsäure. Wenn die bei der Darstellung des Nitroessigsäure- und Nitropropionsäureäthers erhaltenen Resultate der vollen Schärfe ermangeln, und Zweifel über den wahren Nitrocharakter dieser Verbindungen aufsteigen konnten, so wurden dieselben durch die erfolgreiche Gewinnung der wohl charakterisirten freien β -Nitropropionsäure und durch ihre Ueberführung in das entsprechende Alanin gehoben. Diese Darstellung gelingt leicht durch Einwirkung von Silbernitrit auf freie β -Jodpropionsäure. Je 5 Grm. β -Jodpropionsäure — die Ausbeute ist um so besser, mit je kleineren Mengen man operirt — werden in wenig Wasser gelöst und allmählich mit gepulvertem Silbernitrit versetzt. In kurzer Zeit tritt eine lebhafte Reaction ein, indem die Flüssigkeit sich erwärmt und Nitrodämpfe in kleinen Bläschen aufsteigen; die Reaction muss daher durch beständiges Schütteln und Kühlen gemässigt werden. Nach 2—3 Stunden ist die Einwirkung beendigt. Die Flüssigkeit wird vom gebildeten Jodsilber abfiltrirt und wiederum mit Silbernitrit behandelt, bis in einer abfiltrirten Probe nicht mehr Jod nachzuweisen ist; zuletzt unterstützt man die Umsetzung zweckmässig durch Erwärmen. Die Menge des zur Umsetzung nöthigen Silbernitrits beträgt ungefähr 2 Aequivalente. Es erklärt sich das daraus, dass

die aus der Jodpropionsäure entstandene stärkere Nitropropionsäure Silbernitrit unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzt; in der wässrigen Lösung findet sich nitropropionsaures Silber.

Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Chlorsilber abfiltrirt, und die Lösung mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers, Aufnehmen in Wasser und Verdampfen hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, die über Schwefelsäure zu einer weissen, glänzenden Krystallmasse erstarrt. Die völlige Reinigung der Substanz bot bei ihrer grossen Löslichkeit und Zerfliesslichkeit anfangs Schwierigkeiten dar. Durch Abpressen zwischen Fliesspapier, Umkrystallisiren oder Erhitzen im Wasserbade auf 100° wurde der anfängliche Schmelzpunkt von 42° auf 58° erhöht. Ein ausgezeichnetes Reinigungsmittel ergab sich im Umkrystallisiren aus Chloroform; aus der warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten die Substanz in weissen, perlmutterglänzenden Schüppchen aus. Es ist das die reine β -Nitropropionsäure. Dieselbe schmilzt constant bei 66° — 67° und zersetzt sich erst bei 160° ; sie ist sehr wenig hygroskopisch und brennt mit fahler Flamme.

Zur Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0,2273 Grm. gaben 0,2057 Grm. CO_2 = 30,07 % C

und 0,0923 Grm. H_2O = 4,51 % H.

Da bei den früheren Analysen des Nitropropionsäureäthers die Stickstoffbestimmung nach Dumas stets ungenügende Resultate gegeben hatte, so wurde die Limpricht'sche Methode der Nitrobestimmung mittelst Zinnchlorür¹⁾ angewandt. Es erwies sich, dass diese so elegante Methode, von Limpricht nur für Nitrobenzolkörper erprobt, für Nitrofettkörper von gleicher Anwendbarkeit ist. Doch war es zur vollständigen Reduction der Nitropropionsäure nöthig, die Lösung auf 120° — 130° (im zugeschmolzenen Rohre) zu erhitzen, während bei den Nitrobenzolkörpern schon schwaches Erwärmen genügt. Von der angewandten Zinnchlorürlösung entsprach 1 Ccm. 20,8 Ccm. $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung.

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 11, 35.

1) 0,1836 Grm. Nitropropionsäure mit 10 Ccm. SnCl_2 -Lösung erhitzt, die Flüssigkeit auf 100 Ccm. verdünnt und je 10 Ccm. mit Jod zurücktitrirt erforderten je 11,45 Ccm. Jodlösung. Die dem verbrauchten Zinnchlorür entsprechende Menge von NO_2 beträgt also 0,0716 Grm. $\text{NO}_2 = 11,82\%$ N.

2) 0,3049 Grm. erforderten in gleicher Weise zum Zurücktitriren je 5,75 (? d. Red.) Ccm. Jodlösung, entsprechend 0,1158 Grm. $\text{NO}_2 = 11,55\%$ N.

Mithin:

Berechnet für die Formel

$\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}_2$.

C_3	36	30,25 %
H_5	5	4,20
N	14	11,76
O_4	64	53,79

119 100,00

Gefunden.

1.	2.	3.
30,07	—	—
4,51	—	—
—	11,82	11,55
—	—	—

Die Analyse und der constante Schmelzpunkt erweisen die Substanz als reine β -Nitropropionsäure. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Petroleumbenzin fast unlöslich; in warmem Chloroform löst sie sich leicht und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig aus. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, können aber nicht unverändert aus der Lösung gewonnen werden. Das Barium- und Calciumsalz werden durch Behandeln der Säure mit Barium- und Calciumcarbonat in wässriger Lösung erhalten. Verdampft man die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Wasser nicht mehr löst. Ueberlässt man die Lösung des Bariumsalzes der freiwilligen Verdunstung, so erstarrt es zu einer gummiartigen Masse, die sich in Wasser ebenfalls nicht löst. Dieses Bariumsalz scheint mit dem aus der gummiartigen Nitropropionsäure (abgeschieden aus Nitropropionsäureäther) entstehenden Salze (s. S. 169) identisch zu sein. Gleiche unerquickliche Eigenschaften zeigten das Ammonium- und Silbersalz, weshalb von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen wurde.

4) Reduction der β -Nitropropionsäure zu β -Alanin. Wenn schon die Bestimmung der Nitrogruppe mittelst

172 Lewkowitsch: Darstellung von Nitrofettsäuren.

Zinnchlorür nach dem Verfahren von Limpricht die Substanz als einen wahren Nitrokörper erwiesen hatte, so war es immerhin erwünscht, durch eine Reduction derselben zu β -Alanin dieses sicherzustellen. Zu diesem Zwecke wurde die Nitropropionsäure in concentrirter Salzsäure gelöst und mit granulirtem Zinn versetzt. Es trat anfangs eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, die aber bald aufhörte; zur Vollendung der Einwirkung musste längere Zeit erwärmt werden. Aus der Lösung wurde das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat eingedampft. Es resultirte ein dicker Syrup, welcher das HCl-Salz des Alanins darstellt. Eine Probe wurde mit Natronkalk erhitzt; starke Ammoniakentwicklung zeigte, dass die Reduction unter Bildung eines Amidokörpers stattgefunden habe. Das chlorwasserstoffsäure Salz wurde in Wasser aufgenommen und wiederholt mit frisch gefälltem Bleioxyd gekocht und eingedampft. Es gelang jedoch so nicht, allen Chlorwasserstoff zu binden; erst nach Behandeln mit Silberoxyd war die Lösung chlorfrei. Nach dem Fälln mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung hinterblieb ein dicker Syrup mit allen von Heintz¹⁾ für das β -Alanin angegebenen Eigenschaften. Durch längeres Behandeln mit absolutem Alkohol erstarrte der Syrup zu einer harten bräunlichen Masse, die nach Aufnehmen in wenig Wasser und Ausscheiden durch Alkohol zu einer strahligen Krystallmasse erstarrte. Dieselbe schmeckte süsslich und entwickelte beim Erhitzen Ammoniak.²⁾ Die wässrige Lösung löste Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe auf; beim Verdunsten konnte indessen die Kupferverbindung nur amorph erhalten werden, da zu dem Versuche das nicht krystallisirte Alanin verwandt worden. Eine weitere Untersuchung wurde vorläufig durch den Verlust der Substanz verhindert. Die angeführten Angaben lassen jedoch keinen Zweifel, dass durch Reduction der β -Nitropropionsäure eine Amidosäure entstanden war.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **156**, 46.

²⁾ Mulder, Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1920.

Die weitere Untersuchung der Einwirkung von Silbernitrit auf freie halogensubstituirte Fettsäuren wird vorbehalten.

3. Ueber die Monobromzimmtsäuren und die Phenylfumarsäure;

von F. Barisch.

Die sogenannten ungesättigten Kohlenstoffverbindungen bieten in ihrem chemischen Verhalten manche Eigenthümlichkeiten dar, die in den gegenwärtig für dieselben angenommenen Constitutionsformeln keinen vollen Ausdruck zu finden scheinen. Es bezieht sich das weniger auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe oder die von ihnen derivirenden einwerthigen Alkohole oder Säuren; die zahlreichen, in neuerer Zeit untersuchten Amylene und Hexylene, der Allylalkohol und die Acrylsäure, die drei isomeren Crotonsäuren etc. fügen sich vollständig in die eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome statuierenden Structurformeln. Die Schwierigkeiten ergeben sich erst bei solchen ungesättigten Verbindungen, welche zwei Seitengruppen enthalten. So scheint nach den vorliegenden Untersuchungen die Existenz je dreier Monochlor- und Monobromacrylsäuren nicht ausgeschlossen zu sein, während nach den jetzigen Structurformeln deren nur je zwei Isomere möglich sind:

Noch schwieriger zu deuten ist das Verhalten der ungesättigten zweibasischen Säuren (mit zwei Carboxylgruppen), speciell der Fumarsäure und Maleinsäure, welche, bei der Annahme einer doppelten Kohlenstoffbindung, nur nach den allein möglich erscheinenden zwei Formeln:

constituirt sein können.