

**450. J. Bredt: Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren, welche die Isopropylgruppe enthalten.**

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. September.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> wurde die Methyläpfelsäure beschrieben, welche bei Oxydation der Isovaleriansäure mit Salpetersäure vorwiegend entsteht. Ich machte bereits dort die Annahme, diese Säure sei identisch mit der von Demareay<sup>2)</sup> und Morris<sup>3)</sup> aus Acetylessigäther und Blausäure dargestellten Methyloxybernsteinsäure. Ein näherer Vergleich der auf beiderlei Art dargestellten Säuren hat diese Voraussetzung bestätigt.

Zur Darstellung der Methyloxybernsteinsäure aus Acetylessigäther benutzte ich eine Methode, welche in letzterer Zeit wiederholt angewandt wurde, um Blausäure in Keton- und Aldehydgruppen einzuführen<sup>4)</sup>.

Acetylessigäther, mit dem mehrfachen Volum Aether verdünnt, wurde mit der berechneten Menge Cyankalium versetzt und die zur Zersetzung desselben nöthige Menge concentrirter Salzsäure hinzugefügt. Nach 14tägigem Stehen in einer verkorkten Flasche wurde die ätherische Lösung vom Chlorkalium abgehoben. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelber Syrup, welcher mit concentrirter Salzsäure gekocht wurde, um das entstandene Cyanid in die Carboxylverbindung zu verwandeln. Die überschüssige Salzsäure wurde auf dem Wasserbade verjagt und die zurückbleibende Masse, aus welcher sich Chlorammonium in reichlicher Menge abschied, wiederholt mit Aether extrahirt. Die Methyloxybernsteinsäure hinterblieb nach Verdunsten des Aethers als eine gelbe, syrupförmige Masse. Die Ausbeute nach dieser Methode ist keine günstige, doch genügte die Menge der erhaltenen Säure vollkommen zu dem beabsichtigten Vergleich mit der früher von mir erhaltenen Säure. Das Kalksalz lässt sich in derselben Weise abscheiden, wie es aus dem Oxydationsprodukt der Isovaleriansäure erhalten wurde. Beim Kochen der neutralisirten Lösung fällt es als unlösliches Pulver aus. Die Analyse ergab ebenfalls übereinstimmende Zahlen.

0.1781 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° 0.0236 g Wasser und hinterliessen 0.1126 g CaSO<sub>4</sub>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1782.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 82, 1337.

<sup>3)</sup> Chem. Soc. Journ. 1880, 6.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIV, 1316.

	Berechnet für $C_5H_6O_5Ca + 1\frac{1}{2} aq$	Gefunden	Gefunden für das aus Isovaleriansäure erhaltene Salz
Ca	18.77	18.6	18.84 pCt.
$1\frac{1}{2} H_2O$	12.70	13.2	13.29 »

Morris, welcher in seiner Arbeit dieses Kalksalz kurz erwähnt, behauptet, dasselbe bilde unter dem Exsiccator getrocknet eine zerfliessliche Masse. Diese Angabe beruht auf einem Irrthum, da die Lösung des Salzes, welche man beim Neutralisiren der Säure erhält, auch unter gewöhnlicher Temperatur bei längerem Stehen die unlösliche Modifikation abscheidet. Die freie Säure, welche aus dem Kalksalz dargestellt wurde, zeigte den übereinstimmenden Schmelzpunkt von  $106^{\circ}$  und hatte alle Eigenschaften der aus Isovaleriansäure erhaltenen Methyläpfelsäure. Das Baryumsalz zersetzt sich nicht beim Kochen seiner wässerigen Lösung. Die Angabe von Morris gegenüber derjenigen von Demarcay in Betreff dieses Salzes wird hierdurch bestätigt. Es bleibt nach dieser vergleichenden Untersuchung wohl kein Zweifel über die Identität der auf beiderlei Art dargestellten Methyläpfelsäuren.

Salpetersäure wirkt nicht allein oxydirend auf Isovaleriansäure ein, sondern theilweise auch nitrireud. Ich erwähnte bereits in der ersten Mittheilung, dass eine Nitrosäure und ein indifferenter, stickstoffhaltiger Körper erhalten wurden. Das Silbersalz der Nitrosäure ergab bei der Analyse Zahlen, welche für eine Nitrovaleriansäure passen. Die Elementaranalyse der freien Säure, sowie des Silbersalzes wurden bereits von Dessaignes<sup>1)</sup> ausgeführt. Dessaignes lässt es unbestimmt, ob diese Säure eine Nitrovaleriansäure oder Nitroangelikasäure sei. Um hierüber zu entscheiden und in Betreff der Constitution der Nitrosäure Aufklärung zu erhalten, habe ich grössere Mengen derselben dargestellt, was bei der ausserordentlichen Krystallisationsfähigkeit des Körpers keine Schwierigkeiten bietet.

Wird Isovaleriansäure in der früher von mir beschriebenen Weise mit Salpetersäure behandelt und die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen möglichst entfernt, so krystallisirt in der zurückbleibenden syrupförmigen Masse bei längerem Stehen die Nitrosäure in grossen Blättern aus. Vermittelst der Saugpumpe wird dieselbe isolirt und aus den Mutterlangen die Methyläpfelsäure als unlösliches Kalksalz abgeschieden. Aus dem Filtrat wird der Kalk mit Oxalsäure genau gefällt; nach dem Eindampfen scheidet sich dann eine weitere Krystallisation der Nitrosäure aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser kann man dieselbe rein erhalten.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 33, 164 und Ann. Chem. Pharm. 79, 374.

Die krystallographische Bestimmung, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Fock verdanke, ergab folgende Werthe:

Monosymmetrisch.

Axenverhältniss: 1.8346 : 1 : 1.7442

$\beta = 87^{\circ} 28'$ .

Glänzende Krystalle, tafelförmig nach  $\infty P \infty (100)$  und meist nach der Vertikalaxe verlängert. Formen:  $\infty P \infty (100)$ ,  $\infty P (110)$ ,  $P \infty (011)$ ,  $o P (001)$

110 : $\bar{1}\bar{1}0$	122° 46'	
011 : 0 $\bar{1}\bar{1}$	120° 18'	
001 : 100	87° 28'	
001 : 110	88° 50'	89° 2'
011 : 100	88° 36'	88° 44'
011 : 110	39° 31'	39° 28'
011 : $\bar{1}10$	41° 28'	41° 20'

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoid (100).

Durch Reduktion mit Zinn- und Salzsäure wird der vermöge seiner Krystallisationsfähigkeit so ausgezeichnete Körper glatt in die entsprechende Amidosäure verwandelt. Dadurch ist entschieden, dass wir es mit einer Nitrosäure zu thun haben, nicht aber mit einer Verbindung, welche analog dem Salpetrigsäureäther constituirt ist.

In Anbetracht der Stellung, welche von den Halogenen bei direkter Einführung in die gesättigten Fettsäuren besetzt wird, stand zu erwarten, dass die Nitrogruppe neben die Carboxylgruppe getreten sei. Dem entgegen sprachen die bisherigen Beobachtungen<sup>1)</sup>, nach welchen derartige  $\alpha$ -Nitrosäuren sehr unbeständige Körper sein müssen.

Die Untersuchung des Reduktionsproduktes der Nitrovaleriansäure hat ergeben, dass die Nitrogruppe an das tertiäre Kohlenstoffatom und zur Carboxylgruppe in die  $\beta$ -Stellung getreten ist.

Die  $\beta$ -Amidoisovaleriansäure wurde bereits früher von Heintz<sup>2)</sup> durch Oxydation des schwefelsauren Diacetonamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten und in ausführlichster Weise charakterisirt. Die Angaben von Heintz passen vollkommen auf die Eigenschaften der von mir erhaltenen Säure sowie ihrer Salze.

Nach beendigter Reduktion wird das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die abfiltrirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Es hinterbleibt das salzsaure Salz der Amidosäure, welches aus alkoholischer Lösung, nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure durch Aether in Gestalt feiner, langer Nadeln

<sup>1)</sup> Vergl. Lewkowitsch: Journ. f. prakt. Chemie (2), 20, S. 169.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, S. 42.

abgeschieden wird. Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

0.2847 g Substanz verloren bei 100° getrocknet 0.0300 g und ergaben 0.2374 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_5H_{12}NO_2Cl + H_2O$	Gefunden	Von Heintz wurde gefunden
Cl 20.70	20.63	20.48 pCt.
1 aq 10.50	10.53	10.62 »

Zur Darstellung der freien Säure wurde das salzsaure Salz mit Silberoxyd erwärmt und die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Silber befreit. Das Filtrat wurde eingedampft und die zurückbleibende Säure gut getrocknet in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Sie bildete alsdann ein krystallinisches Pulver, welches wasserfrei war. Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

Aus 0.1508 g Substanz wurden 16 ccm Stickstoff erhalten bei 21° und 738 mm Barometerstand.

Ber. f. $C_5H_{11}NO_2$	Gefunden	Von Heintz gefunden
11.96	11.74	11.90 pCt.

Der Schmelzpunkt der Säure ist nur annähernd zu ermitteln, da dieselbe sublimirt, bevor sie geschmolzen ist. Erhitzt man schnell auf 215°, so schmilzt die Säure unter geringer Gelbfärbung.

Das Kupfersalz wurde durch längeres Kochen einer concentrirten Lösung der Säure mit gepulvertem Kupferoxyd erhalten. Lässt man die tiefblaue Lösung unter dem Exsiccator verdunsten, so scheiden sich grosse und sehr gut ausgebildete Krystalle aus. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

0.1894 g Substanz verloren bei 130° 0.0204 g Wasser und hinterliessen geglüht 0.0454 g Kupferoxyd.

Ber. f. $C_{10}H_{20}N_2O_4Cu + 2aq$	Gefunden	Von Heintz gefunden
Cu 19.13	19.11	19.16 pCt.
2 aq 10.86	10.78	10.84 »

Die krystallographische Bestimmung, für deren Ausführung ich Hrn. Dr. Arzruni zu besonderem Danke verpflichtet bin, hat ergeben, dass die Krystalle vollkommen identisch sind mit den von Heintz erhaltenen, welche Hr. Dr. Lüdeke<sup>1)</sup> gemessen hat.<sup>2)</sup>

Hr. Dr. Arzruni beobachtete ausser den von Lüdeke angegebenen Formen: (001) (111) ( $\bar{1}11$ ) (100) und (101) noch ( $\bar{1}01$ ); die Messung des Winkels  $\bar{1}01:001$  stimmt mit der Rechnung gut überein;

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 198, 53.

<sup>2)</sup> Die Fehler, welche sich in den Angaben Lüdeke's finden, sind bereits in Groth's Zeitschrift für Krystallographie, IV, S. 263, richtig gestellt worden.

auch die Spaltbarkeit parallel (001) wurde beobachtet, sowie die diagonale Auslöschung auf dieser Fläche bestätigt.

Die Messung hat ergeben:

Lüdeke berechnet			
001 : 100	86° 35'	86° 36'	
001 : 101	60° 7'	60° 13'	
100 : 101	26° 36'	26° 26'	
001 : $\bar{1}01$	65° 12'	65° 16'	} berechnet aus Lüde- ke's Axenverhältniss
111 : $\bar{1}11$	30° 1'	30° 0'	
001 : $\bar{1}11$	76° 35'	76° 40'	
001 : 111	73° 35'	73° 20'	

Es ist wiederholt und auf verschiedene Weise versucht worden, Nitrofettsäuren durch direktes Nitriren zu erhalten<sup>1)</sup>. Bisher war solches nur in einem Falle unzweifelhaft gelungen, nämlich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Camphersäure. Dahingegen war es noch nicht möglich, die Constitution der hierdurch entstandenen Dinitrocapronsäure mit Sicherheit festzustellen<sup>2)</sup>. Nachdem nun der Beweis vorliegt, dass die Nitroisovaleriansäure eine wahre Nitrosäure ist und die Constitution derselben feststeht, glaube ich, dass auch andere Nitrokörper in der Fettreihe auf demselben Wege zu erhalten sind. Es werden sich in dieser Beziehung die Fettkörper den Verbindungen aus der Benzolreihe voraussichtlich umsomehr nähern, je mehr Kohlenstoffatome im Molekül vorhanden sind, welche mit drei anderen Kohlenstoffatomen und einem Wasserstoffatom in sogenannter tertiärer Bindung stehen.

Neben Methyloxybernsteinsäure und Nitrovaleriansäure entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure ein indifferenten Körper, welcher mit den ersten Wasserdämpfen übergeht, wenn man das Reaktionsprodukt abdestillirt. Das Destillat wird mit kohlen-saurem Natron neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt, ist verschieden in Aussehen und Eigenschaften, jenachdem Isovaleriansäure, dargestellt aus Valerianwurzel oder aus Gährungsamylalkohol zur Anwendung kommen.

Valeriansäure aus Wurzel ergab eine feste, campherartige Masse, welche sich als identisch erwies mit dem von Meyer und Locher<sup>3)</sup> dargestellten Dinitroisopropan. Der Schmelzpunkt wurde zu 50°, der

<sup>1)</sup> Vergl. Lewkowitsch, Journ. f. prakt. Chem. (2) 20, S. 169.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 231, Kullhem. — Ann. Chem. Pharm. 191, 144 und 155, Kachler.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 180, 147.

Siedepunkt zu 187° (uncorrigirt) gefunden. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

Aus 0,1620 g Substanz wurden erhalten 0.1598 g Kohlensäure und 0.0675 g Wasser.

0.1360 g Substanz ergaben 26.5 ccm Stickstoff bei 26° und 742 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_3H_6N_2O_4$	Gefunden
C	26.87	26.90 pCt.
H	4.48	4.63 »
N	20.90	21.05 »

Offenbar ist das Dinitroisopropan ein Zersetzungsprodukt der Nitroisovaleriansäure. Wird nämlich Isovaleriansäure mit einem sehr grossen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure in angegebener Weise behandelt, so erhält man keine Krystallisation der Nitrosäure, dagegen eine vermehrte Ausbeute des indifferenten Körpers. Immerhin tritt derselbe bei dieser Reaction nur in geringer Menge auf.

Nach meiner früheren Mittheilung ist das Resultat bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isobuttersäure nur ein negatives. Wie ich nachträglich gefunden habe, wird hier Dinitroisopropan in grösserer Menge erhalten; 25 g Isobuttersäure ergaben nach 10tägigem Kochen 3 g Dinitropropan; ein Theil der Isobuttersäure war auch nach dieser Zeit unverändert geblieben.

Bei der Stickstoffbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

0.1565 g Substanz ergaben 30.2 ccm Stickstoff bei 24° und 747 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_3H_6N_2O_4$	Gefunden
N	20.90	21.1 pCt.

Auch durch Schmelzpunkt und Siedepunkt erwies sich der Körper als identisch mit dem vorerwähnten.

Eine ähnliche Reaction wie diese ist bereits früher bei Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone beobachtet worden.

Chancel <sup>1)</sup> erhielt aus Propion und Butyron mittelst Salpetersäure das Dinitroäthan,  $CH_3CH(NO_2)_2$ , und das normale Dinitropropan,  $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ , welche identisch sind mit den von ter Meer <sup>2)</sup> dargestellten Dinitrocarburen.

Zunächst erschien es sehr auffallend, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure, welche aus Gährungsamylalkohol dargestellt war, ein indifferenten Körper auftrat, der sich durchaus verschieden zeigte vom Dinitroisopropan, während doch dieselbe Nitro-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 86 (1878), 1405.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 181, 1 und 19.

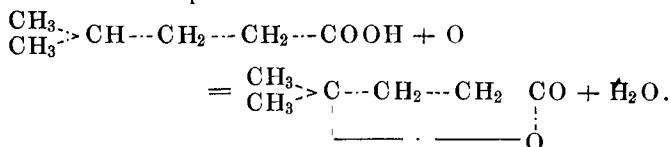
valeriansäure und dieselbe Methyläpfelsäure erhalten wurden, welche auch Valeriansäure aus Wurzel ergeben hatte. Bedenkt man jedoch, wie einige Beobachtungen<sup>1)</sup> dafür sprechen, dass die Valeriansäure aus Amylalkohol ein Gemenge ist von Isopropylessigsäure und Aethylmethylessigsäure, so ist für diesen Fall anzunehmen, dass neben Dinitroisopropan auch das von Meyer<sup>2)</sup> beschriebene sekundäre Dinitrobutan  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} \rightarrow \text{C}(\text{NO}_2)_2$  gebildet werde.

Dass ein derartiges Gemenge vorliegt, dafür sprechen Eigenschaften und Zusammensetzung des erhaltenen Körpers. Dieselben liegen in der Mitte zwischen denjenigen der beiden homologen Dinitrocarbure. Bei der Elementaranalyse wurden 28.61 pCt. Kohlenstoff erhalten, während Dinitropropan 26.87 pCt., Dinitrobutan 32.4 pCt. Kohlenstoff verlangt. Der Siedepunkt wurde zu 190—194°, der Schmelzpunkt zu 20—25° gefunden. Dinitrobutan ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Die campherartige Consistenz und der niedrige Schmelzpunkt des Dinitropropans machte es jedoch unmöglich, durch Abpressen die beiden Körper zu trennen. Zur fraktionirten Destillation reichte die mir zu Gebote stehende Menge nicht aus.

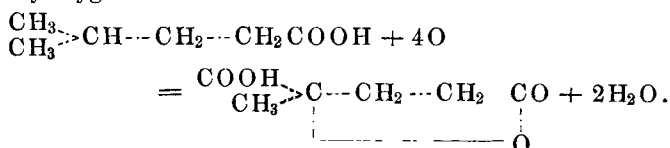
Dass aus der Aethylmethylessigsäure keine Nitrosäure und keine Oxydicarbonsäure entstehen, entspricht dem analogen Verhalten der Isobuttersäure.

#### Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

I. Durch Oxydation der Isocaprönsäure mit übermangansaurem Kali entsteht das Isocaprolacton.



II. Bei Einwirkung von Salpetersäure auf das Lacton der Isocaprönsäure, sowie auf die Isocaprönsäure selbst erhält man das Lacton der Methylöxyglutarsäure.



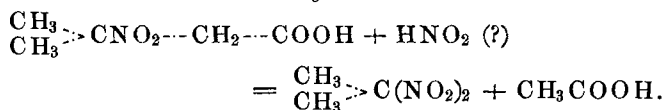
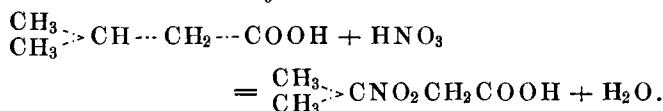
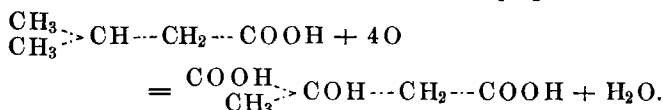
<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 160, 299. (Erlenmeyer und Hell.)

Ann. Chem. Pharm. 200, 271. (v. Miller.)

Ann. Chem. Pharm. 204, 160. (Conrad und Bischoff.)

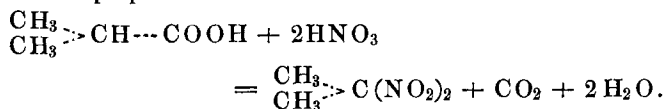
<sup>2)</sup> Diese Berichte IX, 701.

III. Die Reaktion, welche Salpetersäure auf Isovaleriansäure (aus Wurzel) ausübt, verläuft nach drei Richtungen. Es entstehen Methyläpfelsäure, Nitrovaleriansäure und Dinitroisopropan.



Kommt Isovaleriansäure aus Gährungsamylalkohol zur Anwendung, so entsteht wahrscheinlich neben Dinitropropan secundäres Dinitrobutan  $\text{C}_2\text{H}_5 \diagup \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ .

IV. Wird Isobuttersäure mit Salpetersäure behandelt, so bildet sich Dinitroisopropan.



Crefeld, September 1882.

#### 451. Moritz Traube: Ueber die Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October.)

Baumann<sup>1)</sup> fand, dass Wasserstoffpalladium bei Anwesenheit von Sauerstoff Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydirt und erklärt diese Oxydation als eine Wirkung aktiver Sauerstoffatome, die durch Wasserstoffpalladium aus den Sauerstoffmolekülen abgespalten werden. Die Theorie des Vorgangs ist jedoch, wie ich gefunden habe, eine andere. Es gehen hier 2 chemische Prozesse nacheinander vor sich. Zunächst bildet Wasserstoffpalladium mit Sauerstoff und Wasser Wasserstoffhyper-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 244.