

eintretende Lösung unterstützt man durch gelindes Erwärmen. Beim Abkühlen scheiden sich die Krystalle des Phenyl-benzselenazols ab, die aus Alkohol in farblosen Nadelchen krystallisieren. Schmp. 116 — 117°. Sublimiert unzersetzt.

0.1212 g Sbst.: 0.0872 g Se.

$C_{13}H_9NSe$. Ber. Se 30.62. Gef. Se 30.69.

12. Wilhelm Steinkopf: Zur Kenntnis aliphatischer Nitrokörper. XIII.¹⁾. Versuch zur Darstellung von α -Nitro-methyl-äthyl-essigsäure.

(Eingegangen am 20. Dezember 1912.)

Versuche, die einfachste α -Nitrocarbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, die α -Nitro-propionsäure, durch Krystallisation geeigneter aktiver Salze in die optischen Antipoden zu spalten, hatten, wie schon mitgeteilt²⁾, zu keinem Erfolge geführt, weil diese Salze so unbeständig waren, daß wir sie in reiner Form gar nicht darstellen konnten. Im Gegensatz dazu fanden wir, daß z. B. das Phenylhydrazinsalz der α -Nitro-isobuttersäure³⁾, also einer tertiären Nitrocarbonsäure, zwar auch recht wenig beständig, aber doch wenigstens einige Zeit haltbar war⁴⁾. So konnte man hoffen, daß bei einer tertiären Nitrocarbonsäure mit asymmetrischem Kohlenstoffatom die Spaltung in die aktiven Komponenten sich durchführen lassen würde. Ich habe daher versucht, die α -Nitro-methyl-äthyl-essigsäure darzustellen, und ich teile die dabei erhaltenen Resultate mit, trotzdem das gesteckte Ziel nicht erreicht wurde, weil ich infolge Inanspruchnahme durch andere Arbeiten das Gebiet der α -Nitrocarbonsäuren nicht mehr weiter bearbeiten kann.

Der Weg, auf dem ich zu der gewünschten Säure kommen wollte, war der analoge wie bei der α -Nitro-isobuttersäure: Aus dem Butanon-oxim sollte durch Blausäure-Anlagerung α -Hydroxylamino-methyl-äthyl-acetonitril, daraus durch Oxydation α -Nitro-methyl-äthyl-acetonitril und daraus über den Imidoäther der Ester der α -Nitro-methyl-äthyl-essigsäure erhalten werden, der

¹⁾ XII. Mitteilung: J. pr. [2] 84, 686 [1911].

²⁾ Steinkopf und Supan, B. 43, 3239 [1910].

³⁾ Steinkopf und Supan, B. 44, 2897 [1911].

⁴⁾ Das Phenylhydrazinsalz der Nitro-essigsäure zersetzt sich schon nach einigen Stunden (B. 42, 3927 [1909]).

durch Verseifung die Säure liefern sollte. Schon die Blausäure-Anlagerung an Butanonoxim begegnete Schwierigkeiten. Ist schon bei der analogen Reaktion mit Acetoxim die Ausbeute nicht hervorragend, so ließ sie hier sehr zu wünschen übrig; zudem ist das dabei entstehende α -Hydroxylamino-methyl-äthyl-acetonitril¹⁾ so zersetzblich, daß es sich mehrmals, insbesondere wenn es nicht sehr rein war, schon nach kurzer Zeit völlig zersetzte. Die Oxydation des Hydroxylamino-zum Nitro-nitril verlief relativ glatt. Das α -Nitro-methyl-äthyl-acetonitril ist ein fast farbloses Öl, das sich unzersetzt im Vakuum destillieren läßt. Es zeigt also ebenso wie das früher²⁾ beschriebene α -Nitro-isobuttersäurenitril eine relativ große Beständigkeit im Gegensatz zu den beiden anderen bekannten α -Nitro-nitrilen, dem Nitro-acetonitril und dem Phenyl-nitro-acetonitril³⁾, von denen das erstere sich nur unter starker Zersetzung im Vakuum destillieren läßt, während das letztere überhaupt nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln zu erhalten ist und sich außerordentlich rasch zersetzt. Der Grund hierfür ist offenbar der, daß die beiden letzteren als primäre bzw. sekundäre Nitrokörper sich leicht in die recht unbeständigen *aci*-Formen umlagern können, während dies bei den tertiären Nitronitrilen ausgeschlossen ist.

Merkwürdigerweise ließ sich das Nitronitril nicht in das entsprechende Imidoäther-chlorhydrat überführen, während beim α -Nitro-isobuttersäurenitril diese Reaktion äußerst glatt verlief. Ich habe daher durch direkte Verseifung des Nitrils die Säure zu erhalten versucht, aber auch dies ist nicht gelungen.

Experimentelles.

(Bearbeitet von Harry Grünupp und Leo Hug.)

α -Hydroxylamino-methyl-äthyl-acetonitril,
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{NH}.\text{OH})(\text{CN})$.

15 g Butanon-oxim und 10 ccm wasserfreie Blausäure⁴⁾ werden im verschlossenen Kölbchen solange bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, bis das Reaktionsgemisch eine braungelbe Farbe annimmt. Je nach der Temperatur dauert das 4—8 Tage. Wird dann die über-

¹⁾ v. Miller und Plöchl (B. 25, 2024 [1892]) geben zwar an, daß sich Blausäure an Butanon-oxim anlagere; das α -Hydroxylamino-methyl-äthyl-acetonitril konnte ich indes in der Literatur nirgends finden.

²⁾ Steinkopf und Supan, B. 44, 2891 [1911].

³⁾ Steinkopf und Malinowski, B. 44, 2903 [1911].

⁴⁾ Über einen bequemen Apparat zum Aufbewahren und Abmessen wasserfreier Blausäure s. W. Steinkopf, Ch. Z. 84, 1319 [1910].

schüssige Blausäure im Vakuum abgesaugt, so fallen Krystalle aus, die rasch auf einem gut gekühlten Büchner-Trichter abgesaugt und dann auf Ton gestrichen werden. Das Filtrat davon scheidet, wieder einige Zeit ins Vakuum gebracht, neue Mengen von Krystallen aus, die in gleicher Weise wie die ersten gesammelt werden. Das Absaugen des Filtrats wird so oft fortgesetzt, bis keine weiteren Krystalle mehr ausfallen. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 80—100°) schmilzt der Körper bei 61.5°. Ausbeute etwa 20% des angewandten Oxims.

0.1070 g Sbst.: 0.2062 g CO₂, 0.0845 g H₂O.
 $C_5H_{10}ON_2$. Ber. C 52.51, H 8.77.
 Gef. » 52.56, » 8.77.

Der Körper löst sich leicht in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln; nur in Petroläther und Ligroin ist er in der Kälte praktisch gar nicht und in der Wärme nur schwer löslich.

Durch Rektifizieren des letzten Filtrates kann man erhebliche Mengen des Butanon-oxims zurückgewinnen; sie sind zwar etwas durch Blausäure verunreinigt, lassen sich aber zur Herstellung weiterer Mengen der Hydroxylamin-Verbindung gut verwenden.

α -Nitro-methyl-äthyl-acetonitril, $(CH_3)(C_2H_5).C.(NO_2)(CN)$.

Je 4 g des Hydroxylamino-nitrils werden in 40 ccm Wasser gelöst und dazu nach und nach so viel einer mit 3 ccm konzentrierten Schwefelsäure versetzt, 5-prozentigen Kaliumpermanganat-Lösung gegeben, bis das Permanganat auch nach längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird. (Es werden etwa 140 ccm verbraucht.) Dabei scheidet sich zunächst ein blaues Öl ab (offenbar α -Nitroso-methyl-äthyl-acetonitril), das bei weiterer Oxydation wieder verschwindet. Der entstandene Braunstein wird durch Natriumbisulfit in Lösung gebracht, die Lösung mit Kochsalz gesättigt, ausgeäthert¹⁾, die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abtreiben des Äthers der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Die Hauptmenge, ein fast farbloses Öl, siedet konstant bei 87—88° bei 17 mm Druck (unkorr.). Ausbeute an reinem Nitro-nitril 50—60% des angewandten Hydroxylamino-nitrils.

0.0632 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 760 mm).
 $C_5H_8O_2N_2$. Ber. N 21.87. Gef. N 21.93.

¹⁾ Zuweilen ist die ätherische Lösung durch Spuren nicht oxydierten Nitroso-nitrils schwach bläulich gefärbt.