

teres, wie Einer von uns vor Kurzem¹⁾ fand, bei der Ersetzung eines Broms durch Carboxyl nach der Methode von Wurtz Metabrombenzoësäure liefert, so ist durch diese Ueberführung ein Zusammenhang des Dinitrobenzols mit der Isophthalsäure hergestellt und also die Metastellung derselben von Neuem bestätigt.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, März 1874.

126. W. Michler: Zur Kenntniss der Azoverbindungen.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. V. Meyer.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer und ich eine durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Dinitrobenzoësäure entstehende Säure beschrieben, welche durch Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Wasser, Chloroform, Benzol, Eisessig, Nitrobenzol), gänzlichen Mangel an Krystallisationsfähigkeit und tief schwarzbraune Farbe sich auszeichnete. Körper von derartigen Eigenschaften pflegen von den Chemikern als zur Untersuchung nicht geeignet bei Seite geschoben zu werden. Dies hat in den meisten Fällen unzweifelhaft seine volle Berechtigung; allein wir glaubten, dass, wenn es durch ausdauernde Untersuchungen gelänge, solche Substanzen möglichst vielseitig zu beleuchten, durch alle möglichen Prüfungen die Reinheit derselben nachzuweisen und sie endlich nicht nur von krystallisirten Substanzen abzuleiten, sondern sie auch in solche wiederum überzuführen, alsdann der Werth einer solchen, wenn auch mühsamen und wenig erquicklichen Arbeit darum kein geringerer sein würde, weil die untersuchten Substanzen nicht das sind, was man einen „schönen Körper“ zu nennen pflegt; sondern wir hielten eine solche Arbeit, wenn es gelänge, ihre Schwierigkeiten zu überwinden, gerade deswegen für lohnend. Aus diesem Grunde habe ich, auf den Wunsch des Hrn. Prof. V. Meyer, die damals begonnene Untersuchung weiter fortgeführt und erlaube mir heut, über die gewonnenen Resultate zu berichten.

Biazoxybenzoësäure.

Den Eigenschaften der damals kurz beschriebenen Biazoxybenzoësäure habe ich kaum mehr etwas hinzuzufügen.

Sie bildet ein schwarzes amorphes Pulver, das zu einer spröden, glänzenden, der Thierkohle gleichen Masse trocknet. Die damals aus den

Analysen des Ag-, Zn-, Ba-Salzes abgeleitete Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ N \diagdown \\ O \\ N \diagup \end{array} \right.$

habe ich auch durch die Analyse der freien Säure bestätigt, welche ergab:

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 1486.

	Berechnet.	Gefunden.
C	51.25	51.39
H	2.44	2.71.

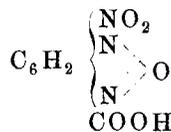
Die Biazoxybenzoësäure wird durch Kochen mit Natriumamalgam in alkalischer und auch in essigsaurer Lösung nicht merklich verändert; ebenso wenig wirken Schwefelammonium und ähnliche Reduktionsmittel auf dieselbe ein. Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird sie reducirt, wie hernach besprochen werden soll.

Nitrobiazoxybenzoësäure.

Es schien wichtig, die durch die Analyse der Säure und ihrer Salze abgeleitete Formel durch die Darstellung von Substitutionsprodukten zu bestätigen. Dies gelang durch Nitrirung. In rauchender Salpetersäure löst sich trockene und gepulverte Biazoxybenzoësäure unter Erwärmung. Nachdem noch einige Zeit im Wasserbade digerirt, wurde mit Wasser versetzt, wodurch die Nitrosäure in rothbraunen, dem Eisenoxydhydrat ähnlichen Flocken fiel. Dieselben wurden mit Wasser ausgewaschen und erwiesen sich als eine ebenfalls amorphe und in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz. Dagegen löst sie sich in Alkalien leicht mit tiefbrauner Farbe auf und giebt alsdann Niederschläge, die den Salzen der Biazoxybenzoësäure genau gleichen. Bei dem Mangel an Krystallisationsfähigkeit schien auch hier der beste Weg zur Erkennung der Reinheit die fractionirte Fällung unlöslicher Salze. Da alle angewandten Metallsalze (mit Ausnahme der Alkalisalze) schwarze Niederschläge geben, die in Wasser unlöslich sind, so war die Auswahl hier nicht schwer; es wurde das Silbersalz gewählt, um sowohl die Formel, als auch die einheitliche Natur der Säure zu controliren. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak im Wasserbade vertrieben und die tiefbraune Flüssigkeit mit Silbernitrat in zwei Fractionen gefällt. Die Analysen der erhaltenen schwarzen Niederschläge ergaben:

	I. Fraction.	II. Fraction.
Ag	34.23	34.18.

Diese gut übereinstimmenden Formeln führen zu der auch naturgemäss zu erwartenden Formel:



für die freie Säure. Dieselbe ist also ein Mononitroderivat der Biazoxybenzoësäure. Diese Formel verlangt für das Silbersalz:

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
Ag	34.17	34.20.

Die übrigen Salze sind ebenfalls schwarze, amorphe Niederschläge.

Von Interesse ist die Indifferenz der Nitrosäure gegen Reductionsmittel. Dieselbe lässt sich nicht, wie doch sonst alle Nitrokörper, durch Wasserstoff reduciren; sie kann mit Zinn und rauchender Salzsäure stundenlang gekocht werden, ohne dass irgend eine bemerkbare Veränderung mit derselben vorgeht.

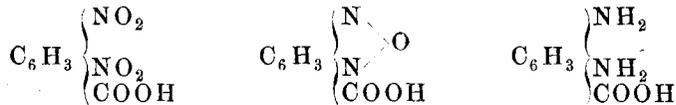
Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Biazoxybenzoëssäure.

Kocht man Biazoxybenzoëssäure mit Zinn und Salzsäure, so wird sie farblos gelöst, indem sie sich in das Zinndoppelsalz der Diamidobenzoëssäure verwandelt.

Die mit Schwefelwasserstoff von Zinn befreite Lösung gab schöne, lange Spiesse von salzsaurer Diamidobenzoëssäure, welche dem bekannten, von Griess untersuchten, Körper gleichen und die äusserst empfindliche von Griess entdeckte Reaction, in grosser Verdünnung sich mit salpetriger Säure intensiv gelb zu färben, auf's deutlichste zeigten. Die Diamidobenzoëssäure wurde, um ihre Natur auch durch ein analytisches Resultat zu kennzeichnen, in das Silbersalz übergeführt und dies, bei 110° getrocknet, analysirt:

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	41.70	42.05.

Somit ist die schwarze und amorphe Biazoxybenzoëssäure nach zwei Seiten hin mit krystallisirten und farblosen Substanzen verbunden, indem sie aus Binitrobenzoëssäure durch Natriumamalgam entsteht und durch Zinn und Salzsäure in Diamidobenzoëssäure übergeht. Sie bildet also nicht nur nach der Formel, sondern auch nach chemischen Reactionen ein Mittelglied zwischen diesen beiden Säuren:



Isobiazoxybenzoëssäure.

Genau in derselben Weise, wie auf die gewöhnliche Binitrobenzoëssäure wirkt Natriumamalgam auch auf die ihr isomerere, bei 179° schmelzende Säure, welche durch Oxydation des Binitrotoluols entsteht. Man erhält, indem man genau auf die früher angegebene Weise verfährt, eine Säure, welche von der Biazoxybenzoëssäure nicht zu unterscheiden ist, und über deren Eigenschaften ich daher Nichts weiter anzugeben habe. Auch mit den Metallsalzen (mit Ausnahme der

Alkalisalze) werden die gleichen schwarzen, unlöslichen Niederschläge erhalten. Die aus dem Ammoniaksalz durch Metallsalze gefällten schwarzen Niederschläge halten hartnäckig Ammoniaksalze zurück und werden daher nur rein erhalten, wenn man sie, nachdem sie mit heissem Wasser ausgewaschen sind, bei ca. 150° trocknet, nochmals mit Wasser auskocht und auswascht. Wir erwähnten früher, dass das Bariumsalz der Diazoxybenzoesäure die sonderbare Eigenschaft habe, dass nach dem Trocknen bei ca. 60° seine Partikelchen, wahrscheinlich durch Reibungselektricität, stundenlang umherhüpfen. Dieselbe höchst auffallende Erscheinung zeigt sich auch bei dem schwarzen Niederschlage, den Chlorbarium in der Lösung des Ammoniaksalzes der neuen Säure erzeugt.

Auch in diesem Falle musste ich mich, wegen gänzlichen Mangels irgend welcher krystallisirten Derivate, durch fraktionirte Fällung von der Einheitlichkeit meiner Säure überzeugen. Das aus dem Ammoniaksalz in 2 Fractionen gefällte Ba-Salz ergab bei der Analyse Zahlen, die unter einander und mit der Theorie in genügender Ueberein-

stimmung stehen, um die Formel $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} N \\ N \end{array} \right\} O$ auch für die neue

Diazoxybenzoesäure zu rechtfertigen:

	Berechnet.	I. Fraction.	II. Fraction.
Ba	29.58	29.36	30.30.

Bei der gänzlichen Uebereinstimmung aller äusseren Eigenschaften der beiden Isomeren ist die Verschiedenheit des Verhaltens gegen Zinn und Salzsäure wichtig; während die zuerst beschriebene Säure leicht zu Diamidobenzoesäure reducirt wurde, wirkt Zinn und Salzsäure auf die Isodiazoxybenzoesäure selbst bei andauerndem Kochen gar nicht ein.

Die Bildung schwarzer amorpher und dabei saurer Substanzen bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Binitroverbindungen, über welche sich übrigens schon frühere Beobachtungen erwähnt finden, scheint eine allgemeine Erscheinung zu sein. Dinitrobenzol und Dinitrotoluol färben sich in alkoholischer Lösung mit alkoholischen Laugen oder mit Natriumamalgam sofort schwarz. Ich habe mich lange bemüht, die hierbei entstehenden Produkte aufzuklären; doch sind meine Bemühungen grossentheils vergeblich gewesen.

Löst man Binitrobenzol in Alkohol, trägt Natriumamalgam ein, solange noch Einwirkung stattfindet, und giesst in Wasser, so erhält man eine tief schwarzbraune Lösung und einen schwarzen Niederschlag. Letzteren habe ich wiederholt dargestellt, mit den üblichen Lösungsmitteln

ausgekocht und dann analysirt. Die Resultate waren indess ohne Uebereinstimmung. Etwas günstiger gestalteten sich die Verhältnisse bei der Untersuchung der erhaltenen alkalischen Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie einen Niederschlag ab, der die Eigenschaften einer Säure besitzt. Filtrirt und mit Wasser und anderen Lösungsmitteln ausgewaschen, bildet er wiederum ein völlig schwarzes, amorphes Pulver, das sich in Alkalien leicht löst, und dessen Ammoniaklösung mit den Metallsalzen schwarze Niederschläge giebt. Auch hier scheint ein, wenigstens der Hauptmenge nach, homogener Körper vorzuliegen; denn sowohl die Analyse der fractionirt gefällten Salze, als der in verschiedenen Operationen dargestellten freien Säure stimmten untereinander ziemlich gut überein, gaben indess keine einfachen Resultate. Die einfachste Formel, die sich noch mit den Analysen in Uebereinstimmung bringen liesse, ist $C_{30}H_{20}N_4O_9$, auf welche ich natürlich, da sie nur aus Analysen erschlossen, nicht aber durch Reactionen oder Derivate bestätigt wird, kein Gewicht legen kann:

	Gefunden.	
C	61.7	61.25
H	3.4	2.5
N	9.8	9.7.

Für die obige Formel würden sich 62.06 C, 3.44 H und 9.65 N berechnen.

In Uebereinstimmung mit der verhältnissmässig geringen Menge Stickstoff steht es, dass während der Einwirkung des Natriumamalgams Ammoniak auftritt.

Trotz der unwahrscheinlichen Resultate und der unerquicklichen Natur des Produktes hätte ich die Untersuchung desselben weiter geführt, wenn ich es, wie die ihm äusserlich ja so ähnliche Diazoxybenzoësäure, wieder in einen krystallisirbaren Körper hätte überführen können. Allein dies ist mir nicht gelungen. Durch Zinn und Salzsäure wird er garnicht angegriffen, Salpetersäure verwandelt ihn in einen gelben amorphen Körper, und Natriumamalgam wirkt auf die kochende alkalische Lösung unter Ammoniakentwicklung ein, ohne dabei untersuchbare Produkte zu liefern.

Zürich, V. Meyer's Laboratorium, März 1874.