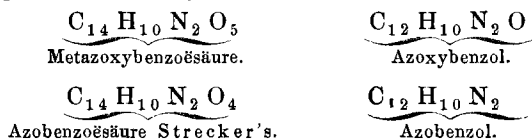


461. Peter Griess: Beiträge zur Kenntniss der Reductionsprodukte der Nitrobenzoësäuren.

(Eingegangen am 27. November.)

Schon vor ungefähr 10 Jahren habe ich kurz darauf aufmerksam gemacht¹⁾, dass durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf gewöhnliche Nitrobenzoësäure (Metanitrobenzoësäure) eine Säure von der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_5$ entsteht, welche ich Azoxybenzoësäure genannt habe, und welche ich nunmehr als Metazoxybenzoësäure bezeichnen möchte. Von der Strecker'schen Azobenzoësäure unterscheidet sich dieselbe in ihrer Zusammensetzung durch den Mehrgehalt von einem Atom Sauerstoff, und sie steht zu dieser in derselben Beziehung, wie das Azoxybenzol zum Azobenzol:



Damit beschäftigt, das Studium dieser Säure zum Abschluss zu bringen, habe ich auch deren Verhalten gegen Zinn und Salzsäure untersucht. Dabei ergab sich nun, dass sie diesen Reagentien gegenüber eine ungemein grosse Beständigkeit zeigt, und dass erst nach mehrstündigem Kochen damit eine Reduction derselben bewirkt wird. Das Resultat dieser Reduction ist eine neue Amidosäure, von der sich ein Theil sofort in Form eines amorphen, unlöslichen Zinndoppelsalzes ausscheidet, ein anderer aber, mit gleichzeitig gebildeter Amidobenzoësäure, in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Die Darstellung dieser neuen Amidosäure im freien Zustande geschieht in gewöhnlicher Weise: Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen des Filtrats zur Trockene, Behandlung des Rückstandes mit überschüssigem verdünntem Ammoniak und Zusatz von Essigsäure. Nach 24stündigem Stehen erhält man die neue Amidosäure als röthlich gefärbte Krystallmasse, jedoch stets gemischt mit einer nicht unbeträchtlichen Menge Amidobenzoësäure, welche letztere indess leicht durch wiederholtes Ausziehen des Gemisches mit heissem Wasser entfernt werden kann. Wird nun die rückständige neue Amidosäure noch einmal in verdünnter Salzsäure gelöst und nach dem vollständigen Entfärben mit Thierkohle aus der kochenden Lösung wiederum vermittelt Ammoniak und Essigsäure abgeschieden, so erhält man sie sofort vollkommen rein. Sie krystallisirt in weissen, geschmacklosen, kurzen Nadeln, die selbst in kochendem Wasser, und auch in kochendem Alkohol, nur sehr schwer löslich sind und von Aether fast garnicht aufgenommen

¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. 131, 92.

werden. Die Zusammensetzung der bei 150⁰ getrockneten Säure wurde der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4$ entsprechend gefunden. Im lufttrockenen Zustande enthält sie noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, das erst nahe der angegebenen Temperatur vollständig ausgetrieben wird. Erhitzt man etwas stärker, bis auf ungefähr 170⁰, so tritt eine eigenthümliche Umwandlung der Säure ein.

Sie schmilzt zum Theil, und ohne an Gewicht noch sehr beträchtlich zu verlieren, verwandelt sie sich in eine neue Verbindung, die zwar auch noch den Charakter einer Amidosäure besitzt, aber ausserdem von ihrer Muttersubstanz durchaus verschieden ist. Besonders ist dieses Umwandlungsprodukt dadurch ausgezeichnet, dass es vollständig amorph und in allen neutralen Lösungsmitteln so gut wie ganz unlöslich ist. Seine Zusammensetzung habe ich noch nicht ermittelt.

Von den Verbindungen der neuen Säure habe ich bis jetzt die folgenden näher untersucht.

Silbersalz. Versetzt man die ammoniakalische Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber, so scheidet es sich als ein weisser, anfänglich amorpher Niederschlag aus, der sich jedoch bald in kleine, sternförmig gruppirte Blättchen umwandelt. Im lufttrockenen Zustande ist es nach der Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4Ag + H_2O$ zusammengesetzt. Sein Krystallwasser wird erst bei etwa 150⁰ vollständig ausgetrieben.

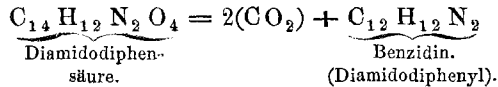
Salzsäureverbindung. $C_{14}H_{12}N_2O_4, 2HCl$. Sie krystallisirt in weissen, in heissem Wasser leicht und in kaltem ziemlich schwer löslichen Säulen. Ihre concentrirte wässrige Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

Platindoppelsalz. Man erhält es entweder in kleinen, gelben Warzen oder, beim langsamen Krystallisiren, in rhombischen, scharf ausgebildeten Tafeln oder Prismen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und erleidet beim längeren Kochen seiner wässrigen Lösung Zersetzung. Im lufttrockenen Zustande entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{12}N_2O_4, 2HCl, PtCl_4 + 2H_2O$. Schon bei 105⁰ verliert es das Krystallwasser vollständig.

Man sieht, dass die Zusammensetzung der eben beschriebenen Säure dieselbe ist, wie diejenige der Hydrazobenzoësäure Strecker's, welcher letztere dieser Chemiker durch Einwirkung von Eisenvitriol auf eine alkalische Lösung seiner Azobenzoësäure erhielt. Ausserdem jedoch hat die Hydrazobenzoësäure mit der von mir dargestellten Verbindung durchaus nichts gemein, und sie ist von dieser besonders auch dadurch verschieden, dass sie mit Säuren keine salzartigen Verbindungen eingeht. In Berücksichtigung dieser Thatsachen musste sich nun sofort die Ansicht aufdrängen, dass beide Säuren vielleicht in derselben Weise mit einander verwandt sein möchten, wie das Hydrazobenzol und Benzidin, von denen das Erstere bekanntlich, nach Hofmann's Beob-

achtungen, durch einfaches Auflösen in Salzsäure, in Folge einer molekularen Umlagerung, in Letzteres übergeführt wird. Der Versuch hat diese Ansicht vollkommen bestätigt. Wird Hydrazobenzoëssäure mit gewöhnlicher Salzsäure zum Kochen erhitzt, so wird sie allmählich gelöst und ohne Bildung von Nebenprodukten in die isomere neue Amidosäure übergeführt¹⁾.

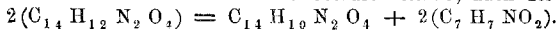
Was die Constitution dieser Säure anbelangt, so ist es wohl nicht nöthig, näher auseinander zu setzen, dass dieselbe als die Diamidoverbindung der von Fittig beschriebenen Diphensäure²⁾, $C_{12}H_8 \begin{array}{l} \text{--- CO.OH} \\ \text{--- CO.OH} \end{array}$, oder einer dieser isomeren Säure zu betrachten ist, und dass ihr deshalb die rationelle Formel $C_{12}H_6(NH_2)_2 \begin{array}{l} \text{--- CO.OH} \\ \text{--- CO.OH} \end{array}$ zukommen muss. Man könnte sie hiernach als Metadiamidodiphensäure bezeichnen. Besonders findet diese Ansicht auch in dem Verhalten dieser Säure bei der trockenen Destillation ihres Bariumsalzes mit Aetzbaryt eine Stütze. Sie zerfällt dabei nämlich in Kohlensäure und Benzidin nach der Gleichung:



Da mir beträchtliche Mengen von Orthonitrobenzoëssäure zu Gebote standen, so habe ich es der Mühe werth gefunden, auch aus dieser die bezüglichen Reductionsprodukte darzustellen, welche ich hier ebenfalls kurz charakterisiren möchte.

Orthazoxybenzoëssäure $C_{14}H_{10}N_2O_5$. Man erhält sie in ganz derselben Weise, wie die Metazoxybenzoëssäure. Eine Mischung gleicher Theile Orthonitrobenzoëssäure und Aetzkali in kleinen Stücken wird mit dem doppelten Gewichte Alkohol übergossen und dann gelinde erwärmt. Nach beendigter Einwirkung wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und Salzsäure im Ueberschuss zugesetzt, wodurch die gebildete Orthazoxybenzoëssäure, gemengt mit einer beträchtlichen Menge einer braunen, humusartigen Substanz, ausgefällt wird. Man entfernt die Letztere, indem man die braune Fällung mit kaltem Barytwasser behandelt, welches die Orthazoxybenzoëssäure leicht aufnimmt, die humusartige Substanz aber ungelöst lässt. Man

¹⁾ Strecker führte an, dass die Hydrazobenzoëssäure beim Kochen mit starker Salzsäure in Azobenzoëssäure und Amidobenzoëssäure zerfalle, nach der Gleichung:



In Folge des oben Angeführten kann ich nicht umhin, die Richtigkeit dieser Beobachtung zu bezweifeln, und gleichfalls halte ich es auch für unwahrscheinlich, dass, wie Reichenbach und Beilstein angeben, die Hydrazodraacylsäure sich ebenso verhalten soll. (Ann. Chem. und Pharm. 132)

²⁾ Ann. Chem. und Pharm. 166, 367.

filtrirt nun, fällt den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure aus, filtrirt wiederum und versetzt darauf das kochend heisse Filtrat mit Salzsäure. Ein oder zweimaliges Umkrystallisiren der so ausgefallten Säure aus verdünntem Alkohol liefert sie vollständig rein.

Sie krystallisirt in kleinen, weissen, rhombischen Prismen, welche ziemlich leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, noch schwerer in Aether und selbst in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich sind. Sie ist fast ganz geschmacklos. Beim Erhitzen in einer Probirrhöhre schmilzt sie unter Schwärzung und Zersetzung und Bildung eines gelben Rauches. Ihr Bariumsalz, welches lufttrocken die Formel $C_{14}H_8N_2O_5Ba + 4H_2O$ besitzt, krystallisirt in weissen, schon in kaltem Wasser leicht löslichen, spießigen Krystallen.

Orthohydrazobenzoëssäure $C_{14}H_{12}N_2O_4$. Durch Behandlung der zuvor beschriebenen Säure in concentrirter alkalischer Auflösung mit Natriumamalgam, wird sie zunächst in Orthazobenzoëssäure¹⁾ und schliesslich in Orthohydrazobenzoëssäure übergeführt. Versetzt man nach beendigter Reduction die vom ausgeschiedenen Quecksilber abgossene Flüssigkeit mit Essigsäure, so wird die letztere Säure als fast ganz weisser Niederschlag abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, gereinigt, erhält man sie in kleinen, länglich rundlichen Blättchen, oder auch in mikroskopischen Prismen. Im trockenen Zustande erhält sich dieselbe lange Zeit unverändert, feucht dagegen aufbewahrt, verwandelt sie sich allmählich wieder in Orthazobenzoëssäure. Sehr rasch kann die Rückführung durch salpetrige Säure bewirkt wird. Mit Basen bildet sie Salze, mit Säuren aber verbindet sie sich nicht.

Wird diese Hydrazobenzoëssäure mit gewöhnlicher Salzsäure zum Kochen erhitzt, so wird sie alsbald gelöst und in ähnlicher Weise, wie die Metahydrazobenzoëssäure in eine neue Säure übergeführt. Um diese Letztere aus der salzsauren Lösung auszuscheiden, verdünnt man diese zunächst stark mit Wasser, entfärbt dann mit Thierkohle, filtrirt, übersättigt das kochend heisse Filtrat mit Ammoniak und setzt dann Essigsäure zu. Man erhält sie so als zeisiggrünen, aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher auch in Alkohol und Aether, selbst in der Siedhitze, nur wenig löslich ist. Besonders charakteristisch ist das Platinsalz dieser Säure, welches man erhält, wenn man ihre verdünnte salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt. Es bildet hellgelbe Nadeln, welche in kaltem Wasser so gut wie ganz unlöslich sind.

Obwohl ich die letztbeschriebene Säure bisher noch nicht analysirt habe, so zweifle ich doch keinen Augenblick daran, dass sie die

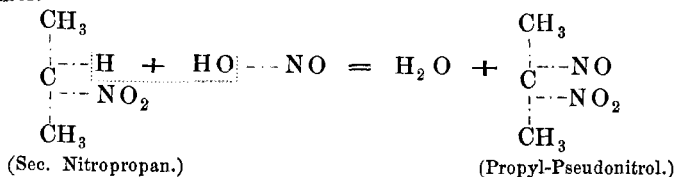
¹⁾ Schon vor längerer Zeit hat A. Claus angegeben (Ann. Chem. und Pharm. Bd. 168, S. 21), dass in seinem Laboratorium über diese Säure gearbeitet wird. Ich habe desshalb deren Studium nicht weiter verfolgt.

der oben beschriebenen Metadiamidodiphensäure entsprechende Ortho-säure ist, was ich später genauer zu beweisen gedenke. Ferner beabsichtige ich auch noch, aus der Parahydrazobenzoësäure die Paradiamidodiphensäure darzustellen.

462 Victor Meyer und J. Locher: Ueber die Constitution der Pseudonitrole.

(Eingegangen am 29. November.)

An den beiden, bisher einzig bekannten secundären Nitrokörpern, dem secundären Nitropropan und -butan, haben wir gezeigt, dass für diese Körperklasse die Bildung der „Pseudonitrole“ bei Einwirkung von salpetriger Säure charakteristisch ist, gerade wie die Bildung der Nitrolsäuren für die primären Nitrokohlenwasserstoffe. Als wahrscheinlichsten Ausdruck für die Constitution der Pseudonitrole haben wir die Auffassung derselben als Nitro-Nitrosokörper hingestellt, sodass z. B. dem aus sec. Nitropropan und salpetriger Säure entstehenden Propyl-Pseudonitrol die Entstehungs- und Constitutionsformel:



zukommen würde.

Wir haben uns nun bemüht, zur Prüfung dieser Ansicht experimentelles Material zu sammeln. Durch die Arbeiten Baeyer's, sowie Baeyer und Caro's haben wir bereits Kenntniss von einigen Körpern, die die Nitrosogruppe in Verbindung mit Kohlenstoff enthalten, (Nitrosomalonsäure, Violursäure, Nitrosophenol u. s. w.), und wir wissen, dass die Nitrosogruppe derselben durch Reduction in die Amido-, durch Oxydation in die Nitrogruppe übergeführt wird. Um daher die Constitution der Pseudonitrole zu ermitteln, war es wichtig, das Verhalten derselben gegen Reductions- und Oxydationsmittel zu untersuchen.

Wir haben die Versuche an dem im Vergleich zu der Butanverbindung leichter zu beschaffenden Propyl-Pseudonitrol ausgeführt und zu diesem Zwecke eine grössere Menge desselben dargestellt. Wir haben über die Eigenschaften dem früher Gesagten wenig hinzuzufügen; durch langsames Verdunsten seiner (tiefblaugefärbten) Chloroformlösung haben wir es in grossen, absolut farblosen, glasähnlichen Krystallen von vollkommener Durchsichtigkeit erhalten.