

258. C. M. Thompson: Ueber *m*-Azophenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Am Schluss einer früheren Arbeit über die Nitrirung des Phenylglyoxylamids¹⁾, habe ich einen Körper erwähnt, welcher durch Reduktion einer Nitrophenylglyoxylsäure gewonnen worden war. Durch weitere Untersuchung habe ich jetzt gefunden, dass dieser Körper *m*-Azophenylglycerinsäure ist und leicht aus Metanitrophenylglyoxylamid dargestellt werden kann.

Seitdem Baeyer²⁾ die vermeintliche *o*-Azophenylglyoxylsäure unter den dem Indigo verwandten Substanzen gefunden hat, mag diese Substanz einiges Interesse darbieten. Um die Metaazosäure zu bekommen, verseift man das Metanitrophenylglyoxylamid mit verdünnter Kalilauge und reducirt nachher das so gebildete metanitrophenylglyoxylsaure Kalium durch Zufügen von concentrirter Kalilauge und Eisenvitriollösung. Die Reduktion geht bei einer Temperatur von 30—35° mit Leichtigkeit vor sich, bei Ueberschreitung dieser Grenze scheint die Ausbeute weniger ergiebig zu sein. Die Menge des zur Reduktion nöthigen Eisenvitriols lässt sich nicht berechnen, weil ein Theil der Metanitrophenylglyoxylsäure weiter, offenbar zu Metaisatinsäure, reducirt ist. Man fügt deshalb Eisenvitriol portionsweise zu, bis die Farbe des Niederschlags in braunschwarz übergegangen ist, indem man dafür Sorge trägt, dass die Lösung immer stark alkalisch bleibt; nun giebt man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure zu und erhitzt zum Kochen.

Ein Theil der *m*-Azophenylglyoxylsäure bleibt ungelöst, ein anderer krystallisirt beim Erkalten aus. Es wird abfiltrirt und, um Spuren von Eisen zu entfernen, in Sodalösung gelöst, filtrirt und wieder mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann es leicht gereinigt werden.

Die Ausbeute ist befriedigend. Aus 10 g Metanitrophenylglyoxylamid bekommt man ungefähr 5 g krystallisirte Säure. Es scheint also, dass unter diesen Umständen die eine Hälfte der Metanitrophenylglyoxylsäure zu Azo-, die andere zu Amidosäure reducirt ist.³⁾

Die Azosäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in hellorange-gelben Nadeln, welche lufttrocken zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die sie sehr langsam im Vacuum, rasch bei 100° verlieren.

	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	9.40	9.45	9.94 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1188.

²⁾ Diese Berichte XV, 55.

³⁾ Vergl. diese Berichte XII, 1946.

Die trockene Säure ist sehr hygroskopisch und nimmt der feuchten Luft ausgesetzt in wenigen Stunden ihr ursprüngliches Gewicht wieder an; sie zeigt dann die etwas hellere Farbe und den Schmelzpunkt der krystallisirten Säure.

Die lufttrockene Säure gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	53.17	53.04 pCt.
H	4.13	3.87 »

Die wasserfreie Säure gab bei einer Stickstoffbestimmung 8.59 pCt. (berechnet 8.59 pCt.).

Die lufttrockene Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. In säurehaltigem Wasser ist sie derart unlöslich, dass eine kaltgesättigte, wässrige Lösung durch H_2SO_4 , HNO_3 oder HCl in zarten Nadeln gefällt wird. In absolutem Alkohol ist sie, selbst in der Kälte, sehr leicht löslich. In absolutem Aether ist sie etwas, in Chloroform und Benzol so gut wie gar nicht löslich.

Sie schmilzt bei $134.5\text{--}135^\circ$, wenn nicht zu langsam erhitzt wird.

Die wasserfreie Säure schmilzt nur annähernd bei 151° , trotzdem sie sich selbst bei 170° nur wenig zersetzt.

Mit Benzol und Schwefelsäure zeigt sie dieselbe Farbenreaktion, wie Phenylglyoxylsäure.

Gegen chemische Agentien ist sie sehr widerstandsfähig. Sie löst sich in starker Schwefelsäure, besonders bei gelindem Erwärmen und wird durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Langes oder starkes Erhitzen erträgt diese Lösung aber nicht. Sie löst sich auch in rauchender Salpetersäure und kann damit schwach erwärmt werden; aus dieser Lösung wird sie durch Wasser unverändert ausgefällt. Mit verdünnter Salpetersäure oder selbst verdünntem Königswasser kann sie wenige Minuten lang ohne Veränderung gekocht werden. Alkalien gegenüber muss sie, der Bereitung nach, auch ziemlich beständig sein. Die *o*- und die *m*-Azophenylglyoxylsäure unterscheiden sich also hierdurch wesentlich.

Obwohl die Säure, selbst in ganz verdünnter Lösung, stark gelb gefärbt ist, so färbt sie doch Wolle und Seide nicht.

Dass sie eine sehr starke Säure ist, geht zur Genüge aus folgenden Reaktionen deutlich hervor. Eine kalt gesättigte wässrige Lösung giebt nämlich:

Mit BaCl_2 nach einiger Zeit eine gelbe Fällung, die aus mikroskopischen, sternförmig gruppirten Krystallen besteht. CaCl_2 gegenüber zeigt sie dasselbe Verhalten.

Mit AgNO_3 entsteht sogleich eine gelbe, flockige Fällung, die leicht löslich in Ammoniak ist.

Mit neutralem oder basisch essigsäurem Blei giebt sie sofort eine gelbliche Fällung, die aus mikroskopischen, durchsichtigen Kugeln besteht.

Mit Mercuronitrat giebt sie eine gelbliche, mit Mercurichlorid keine Fällung.

Die Salze zeichnen sich durch ihre gelbe Farbe und ihre Schwerlöslichkeit aus.

Die Natrium- und Ammoniumsalze sind nicht sehr löslich und krystallisiren warzenförmig.

Eine Lösung des Ammoniumsalzes giebt krystallinische Fällungen mit Zink-, Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Cadmiumlösungen. Flockige Fällungen giebt sie mit Kupfersulfat, Eisenvitriol, Eisenchlorid und Zinnchlorür. Mit Baryum-, Calcium-, Silber-, Mercurio-, und Bleilösungen giebt sie natürlich dieselben Fällungen, wie die freie Säure. Mit Mercurichlorid giebt sie keine Fällung.

Von diesen Salzen sind nur die Silber- und Baryumsalze genauer untersucht worden.

Das Silbersalz wurde durch Fällung einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes bereitet und sorgfältig mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Waschwasser waren immer gelb, so dass das Salz ein wenig löslich zu sein scheint.

In trockenem Zustand bildet das Silbersalz ein orangegelbes Pulver, welches nur sehr wenig leichtempfindlich ist. Für die Analyse wurde es bei 100° getrocknet. Bei raschem und starkem Erhitzen verpufft es.

	Gefunden		Berechnet
C	35.98	35.41	35.55 pCt.
H	1.66	2.20	1.48 »
Ag	39.63	—	40.00 »

Das Baryumsalz ist sehr charakteristisch und kann, weil es in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich ist, zur Reinigung sowie zum Nachweise der Säure benutzt werden. Es wird durch Fällen einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum bereitet. Es bildet einen orangepulverigen oder undeutlich krystallinischen Niederschlag, der wasserfrei zu sein scheint. Für die Analyse wurde es bei 160° getrocknet, weil es die letzten Spuren Feuchtigkeit hartnäckig zurückhält.

	Gefunden	Berechnet
Ba	29.33	29.72 pCt.

Zuerst habe ich das Salz aus einer schwach essigsäuren Lösung gefällt, bekam aber bei der Analyse immer zu wenig Baryum. Dies mag durch Bildung einer Spur eines sauren Salzes verursacht sein. Ich habe deshalb die Fällung bei Siedehitze in Gegenwart von viel Essigsäure vorgenommen. Das Salz war deutlich krystallinisch und

gab 28.39 pCt. Baryum. Ein saures Salz würde nur 17.41 pCt. enthalten.

Es war deshalb, trotz des grossen Ueberschusses von Essigsäure, fast ausschliesslich neutrales Salz gebildet worden.

Besonders schön bekommt man das Salz in folgender Weise: eine kleine Menge der Säure wird in überschüssigem Ammoniak oder Soda gelöst, ein sehr grosser Ueberschuss von verdünnter Essigsäure zugegeben, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbaryum gefällt. Das Salz scheidet sich allmählich ab in schönen, kleinen, orangegelben, sternförmig gruppierten Prismen, die in der Flüssigkeit, etwa wie Jodblei, glänzen. Selbst sehr kleine Mengen der Säure geben diese Reaktion noch deutlich.

Als Claisen und ich vor einiger Zeit Metanitrophenylglyoxylsäure mit Eisenvitriol reducirten¹⁾, fanden wir nur Metaisatinsäure und keine *m*-Azophenylglyoxylsäure. Dieses ist jetzt leicht erklärlich, da wir Barythydrat und Eisenvitriol angewendet hatten. Alle Azosäure musste als unlösliches Baryumsalz in der Fällung gewesen sein, die wir nicht untersuchten.

Bonn, Chemisches Institut.

250. Kachler und F. V. Spitzer: Ueber Bromdinitromethan.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Vor einiger Zeit hat Losanitsch angegeben (diese Berichte 1882, 471; 1883, 51), dass er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Tribromanilin, sowie auf Aethylenbromid, Dibromdinitromethan $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ erhalten hat. Dasselbe sei eine leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in alkoholischer Lösung mit wässriger Kalilauge behandelt, ein gut krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $\text{CKBr}(\text{NO}_2)_2$ liefert.

Auch wir erhielten beim Destilliren von α -Bibromcampher (Schmelzpunkt 61°C .) mit Salpetersäure ein brom- und stickstoffhaltiges Oel von stechendem Geruch, dessen Analyse ergab, dass es ein Gemenge von Monobromdinitromethan $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$ und einem bromreicheren Körper sei. Beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge schied sich sofort ein gelbes, krystallinisches Salz aus, welches durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser vom beigemengten Bromkalium getrennt und in schönen Krystallen erhalten werden kann. Dasselbe ist nach der Formel CKBrN_2O_4 zusammengesetzt.

Wenn man die vom abgeschiedenen Kaliumsalz abfiltrirte, alkoholische Lauge destillirt und den übergelassenen Alkohol mit Wasser

¹⁾ Diese Berichte XII, 1946.