ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

CXXIX. Bandes zweites Heft.

Ueber eine neue Klasse organischer Stickstoffverbindungen;

von Prof. Dr. *Adolph Strecker*.

Zur Einführung des Stickstoffs in organische Verbindungen sind bis jetzt dreierlei Methoden bekannt, nämlich : 1) durch Behandlung mit Salpetersäure (NO_3H); 2) durch Einwirkung von Ammoniak (NH_3); 3) durch Einführung von Cyan (C_2N).

Die auf diese Weise erhaltenen Stickstoffverbindungen sind in ihren Haupteigenschaften wesentlich von einander verschieden und tragen noch (wenigstens die nach den beiden ersten Methoden dargestellten) das Gepräge ihrer Erzeugung in mehr oder weniger hervortretender Weise. Die durch Einwirkung von Salpetersäure entstandenen Stickstoffverbindungen verpuffen beim Erhitzen mit Alkalien, wie eine Mischung von Salpeter mit organischer Substanz; die aus Ammoniak entstandenen Stickstoffverbindungen vereinigen sich meistens wie das Ammoniak mit Säuren und geben beim Schmelzen mit Kalihydrat in der Regel wieder Ammoniak aus.

In Betreff der quantitativen Verhältnisse der durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehenden Stickstoffverbindungen, welche als *Nitroverbindungen* bezeichnet werden, haben die Versuche ergeben, dafs ihre Zusammensetzung durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden kann :

worin A irgend einen organischen Körper bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 sein kann.

Während Berzelius früher in den Nitroverbindungen NO_3 in Verbindung mit einem organischen Oxyd annahm, sind jetzt die Chemiker ziemlich allgemein der Ansicht, dafs sie *Substitutionsproducte* seien, in welchen NO_4 dieselbe Stelle einnehme, wie H in dem ursprünglichen Körper.

Insofern die organischen Körper Wasserstoff von verschiedenen Functionen enthalten, nämlich solchen, der sich entweder durch Metalle und Säureradicalc vertreten läfst, sowie andererseits solchen, bei dem diefs nicht der Fall ist, und welchen man häufig als Bestandtheil des Radicals annimmt, kann die Frage entstehen, welche von diesen zweierlei Wasserstoffatomen durch NO_4 in den Nitroverbindungen vertreten sei.

Betrachtet man zunächst die organischen Säuren, deren Molecül ein oder mehrere durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome enthält, so hat die Erfahrung gelehrt, dafs in ihren Nitrosubstitutionsproducten die Anzahl jener Wasserstoffatome keine Veränderung erlitten hat. Die *Benzoësäure* $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_4$ enthält, wie die *Nitrobenzoësäure* $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_4$ und die *Binitrobenzoësäure* $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4)_2\text{O}_4$, nur 1 Atom durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff; die *Salicylsäure* $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_6$ und die *Nitrosalicylsäure* $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_6$ enthalten beide 2 At. Metall-Wasserstoff.

Durch Behandlung mit Basen läfst sich daher diesen Nitroproducten der in ihnen enthaltene Rest der Salpeter-

säure nicht entziehen. Wir nehmen daher an, daß in diesen Nitrokörpern der Wasserstoff des *Säureradicals* durch NO_4 vertreten sei.

Anders verhält es sich mit den Verbindungen der Alkohole mit Salpetersäure. Die durch Vereinigung von Weingeist mit Salpetersäure entstehende Verbindung (der sogenannte Salpetersäure-Aether), deren chemische Formel, $\text{C}_4\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_2$, sich von der des Weingeistes $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ in derselben Weise ableitet, wie die Formel der Nitrobenzoësäure von der der Benzoësäure, enthält keinen durch Metalle oder Säureradical vertretbaren Wasserstoff mehr, wie dieß bei dem Weingeist der Fall ist, und durch Behandlung mit Basen läßt sich dem Salpetersäure-Aether die Salpetersäure wieder entziehen, wodurch er im Weingeist wieder zurückverwandelt wird. Wir müssen daher letztere Klasse von Verbindungen, welche wir als *salpetersaure* bezeichnen können, weil in ihnen der außerhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch das Salpetersäureradical vertreten ist, von der ersteren, denen wir den Namen *Nitroverbindungen* geben, unterscheiden.

Außer den Säuren und Alkoholen vereinigen sich aber noch viele andere Körper, genau in derselben Weise wie diese, mit Salpetersäure, und es ist die Frage, ob die dadurch entstehenden Verbindungen zu ersterer oder zu letzterer Klasse zu rechnen seien.

So geben die Kohlenwasserstoffe, wie das *Benzol* C_{12}H_6 , mit Salpetersäure die Verbindungen *Nitrobenzol* $\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{NO}_4)$ und *Binitrobenzol* $\text{C}_{12}\text{H}_4(\text{NO}_4)_2$, bei welchen die Chemiker verschiedener Ansicht sind, ob der Wasserstoff des Radicals oder der außerhalb des Radicals befindliche Wasserstoff durch NO_4 ersetzt worden sei. Beide Verbindungen scheiden bei der Behandlung mit Kali keine Salpetersäure ab und der ursprüngliche Kohlenwasserstoff läßt sich aus ihnen nicht

wieder darstellen, wonach sie der ersten Klasse angehörig erscheinen. Was endlich die durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Zuckerarten, Stärkmehl, Cellulose, Mannit und ähnliche Körper entstehenden sogenannten Nitroverbindungen betrifft, so scheint es, daß sie den salpetersauren Aetherarten zu vergleichen sind, insofern durch Alkalien wenigstens ein Theil der Salpetersäure wieder davon getrennt werden kann, und durch andere Einwirkungen, namentlich durch Reducationsmittel, die ursprünglichen Körper wieder erhalten werden können.

Diejenigen Nitroverbindungen, von welchen wir im Vorhergehenden angeführt haben, daß sie den Rest der Salpetersäure (NO_4) als einen Bestandtheil des Radicals enthalten, lassen sich bis jetzt nicht wieder in die Mutterstoffe, aus denen sie entstanden sind, zurückführen, während wir in den analogen Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproducten diese Halogene wieder durch Wasserstoff ersetzen können, wodurch eine Rückverwandlung erfolgt. Besonders leicht geschieht dieß durch Einwirkung von Natriumamalga in wässriger oder weingeistiger Lösung, oder allgemein durch Wasserstoff in statu nascenti, wodurch z. B. die Trichloressigsäure schon vor längerer Zeit durch Kolbe und Melsens wieder in Essigsäure übergeführt wurde.

Die Einwirkung des Wasserstoffs in statu nascenti auf Nitroverbindungen ist zwar auch schon von vielen Chemikern untersucht worden, namentlich von Zinin, Hofmann, Béchamp u. A. Es hat sich hierbei ergeben, daß im Allgemeinen 4 Aeq. Sauerstoff der Nitroverbindung entzogen, während gleichzeitig 2 Aeq. Wasserstoff aufgenommen werden. Es läßt sich mithin annehmen, daß NO_4 in NH_2 (Amid) übergeführt wurde. Die hierdurch aus den mononitrirten einatomigen Säuren entstehenden Producte, welche gewöhnlich als *Amidosäuren* bezeichnet werden, sind besonders

dadurch ausgezeichnet, daß sie sowohl den Character der Säuren als auch den des Ammoniaks zeigen; sie enthalten daher noch den durch Metalle vertretbaren Wasserstoff der Nitrosäure, während sie sich zugleich wie ein durch schwache Säureradiale oder durch Alkoholradiale substituirtes Ammoniak verhalten.

Zu diesen Reductionen der Nitroverbindungen hat man bisher sich hauptsächlich des Schwefelwasserstoffs (besonders bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien), der Eisenoxysulfosalze oder des metallischen Eisens in Berührung mit Essigsäure, sowie des Zinks entweder bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien bedient. Alle diese Reductionsmittel ergeben dieselbe oben angeführte Veränderung der Nitroverbindungen.

Es war nun fraglich, ob das Natrium, welches mit so großer Energie reducirend wirkt, sich in ähnlicher Weise verhalten würde. — Die Versuche, welche ich damit anstellte und im Folgenden beschreiben werde, ergaben ein wesentlich von dem der übrigen Reductionsmittel verschiedenes Resultat und führten zur Entdeckung einer neuen Klasse organischer Stickstoffverbindungen.

Azobenzoësäure.

Ich habe zunächst die Nitrobenzoësäure in dieser Hinsicht untersucht, da sie mit am Leichtesten im reinen Zustande erhalten werden kann. Benzoësäure wurde nach dem Verfahren von Gerland *) durch Erwärmen mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpeter in Nitrobenzoësäure verwandelt und diese, nach dem Auswaschen mit Wasser, in Natronsalz übergeführt, welches durch wiederholte Krystallisation aus Wasser ganz rein dargestellt wurde.

*) Diese Annalen XCI, 186.

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam, so entweicht keine Spur von Wasserstoff; die Lösung erwärmt sich lebhaft, so dafs man bei Anwendung gröfserer Mengen von aufsen abkühlen mufs, um eine zu starke Erhitzung, wodurch ein Ueberkochen stattfinden könnte, zu vermeiden. Die Flüssigkeit färbt sich dabei vorübergehend dunkelgelb, ohne jedoch braun zu werden, und nimmt nach beendigter Einwirkung eine orangegelbe Färbung an. Es wird hierbei keine Spur von Ammoniak frei. War die Lösung concentrirt, so scheidet sich eine undeutlich krystallisirte flockige Masse ab, die auf Zusatz von mehr Wasser sich löst.

Versetzt man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, so entsteht ein voluminöser hellgelber schleimiger Niederschlag, der, wenn die Fällung kochend vorgenommen und Weingeist zugesetzt wird, eine feinpulverige Beschaffenheit annimmt und auf dem Filter gesammelt leichter mit Wasser ausgewaschen werden kann.

Den so erhaltenen Körper, welcher eine stickstoffhaltige schwache organische Säure darstellt, bezeichne ich als *Azobenzoësäure*.

Die Säure bildet im trockenen Zustande ein feines hellgelbes unkrystallinisches Pulver. Sie verliert weder bei 100°, noch bei 170° an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich dabei unter Ausstofsen eines gelben Rauches, wobei viel Kohle hinterbleibt. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie sehr wenig löslich, so dafs man sie aus diesen Flüssigkeiten nicht umkrystallisiren kann. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und wird durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt. Beim Erwärmen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure und Braunstein wird sie nur langsam unter Entwicklung eines chinonartigen Geruchs angegriffen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure, die theils mit chromsaurem Bleioxyd, theils mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas unter Vorlage von metallischem Kupfer ausgeführt wurden, ergaben folgende Resultate :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Kohlenstoff	60,2	60,5	59,8	60,0	60,7	60,1	60,2	60,6	—
Wasserstoff	3,8	3,9	4,0	4,1	3,9	3,8	3,7	3,9	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	10,1

Berechnet man diese Resultate in Aequivalenten, so stimmt damit zunächst die Formel $C_{28}H_{11}N_2O_9$, wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C_{28}	168	60,22
H_{11}	11	3,94
N_2	28	10,04
O_9	72	25,80
	279	100,00
		100,00.

Insofern es jetzt als erwiesen angesehen werden kann, daß das Molecül der organischen Stoffe stets eine gerade Anzahl von Sauerstoffäquivalenten enthält, müßte man entweder obige Formel verdoppeln, wenn sie die Moleculargröße der Verbindung bezeichnen soll; oder man müßte darin 1 Aeq. Wasser annehmen, welches in der Art des Krystallwassers darin vorhanden wäre. Nach ersterer Annahme würde die Formel der Azobenzoësäure $C_{56}H_{22}N_4O_{18}$ werden, so daß bei ihrer Bildung 4 Molecüle Benzoësäure zu einem einzigen sich vereinigen würden. Die Analyse verschiedener Verbindungen der Azobenzoësäure macht dagegen die zweite Annahme wahrscheinlicher, daß die Formel der analysirten Säure $C_{28}H_{10}N_2O_8 + HO$ ist, und wir gelangen somit für die trockene Säure zu dem einfachsten Ausdruck :

Die Entstehung dieser Säure aus der Nitrobenzoësäure erklärt sich nun einfach durch folgende Gleichung :

Es sind mithin der Nitrobenzoëssäure 4 Aeq. Sauerstoff ohne Ersatz entzogen worden.

In Ammoniak, caustischen und kohlen-sauren Alkalien löst sich die Säure mit citrongelber Farbe auf; die ammoniakalische Lösung verliert beim Abdampfen im Wasserbad einen Theil des Ammoniaks und hinterläßt einen gelben, in Wasser nicht mehr löslichen Rückstand, der noch Ammoniak enthält und daher ein saures Ammoniaksalz ist.

In concentrirten Lösungen von Kalihydrat oder kohlen-saurem Natron sind die Alkalisalze der Azobenzoëssäure nicht löslich, wofür, wie früher angegeben wurde, bei der Behandlung einer concentrirten Lösung von nitrobenzoësaurem Natron mit Natriumamalgam ein flockig-krystallinischer in Wasser löslicher Niederschlag sich bildet, welcher aus azobenzoësaurem Natron besteht.

Azobenzoësaurer Baryt. — Die Lösung der Azobenzoëssäure in Ammoniak giebt, mit Chlorbaryum versetzt, einen gelben Niederschlag. Fällt man die Lösung kochend, so scheidet sich ein citrongelber bis orangegelber körniger Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop betrachtet in rhombischen Blättchen krystallisirt erscheint. In Wasser sowie in Weingeist ist er fast ganz unlöslich.

Das lufttrockene Barytsalz verliert bei 100° einen Theil seines Krystallwassers; bei weiterem Erhitzen auf 130 bis 140° tritt ein neuer Gewichtsverlust ein. Das bei dieser Temperatur getrocknete Barytsalz nimmt beim Stehen an der Luft im Laufe einiger Stunden wieder um 4 bis 5 pC. an Gewicht zu.

Beim Erhitzen über freiem Feuer zersetzt sich das Barytsalz, ohne zu schmelzen, unter Hinterlassung von kohlen-saurem Baryt, der sich nur sehr schwierig weiß brennen läßt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Barytsalzes führte zur Formel :

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	39,7	39,5	40,0
Wasserstoff	5 „	5	2,4	2,5	2,4
Stickstoff	1 „	14	6,6	—	—
Sauerstoff	5 „	40	18,9	—	—
Baryum	1 „	68,5	32,4	32,3	32,1
		211,5	100,0.		

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° 14,6 bis 14,7 pC. Wasser, entsprechend 4 Aeq. Wasser (berechnet 14,5 pC.), so daß die Formel des krystallisirten Salzes :

geschrieben werden kann.

Das bei 100° getrocknete Salz ist noch nicht wasserfrei; beim Erhitzen auf 140° verlor es noch 1,8 pC. Wasser, welches etwa der Hälfte des darin angenommenen Wassergehaltes entspricht; es gelang mir nicht, ohne Zersetzung den Rest des Wassers zu entfernen. Das bei 140° getrocknete Salz entspricht also der Formel :

womit auch die Resultate der Analyse übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	40,6	40,3	—	—
Wasserstoff	2,2	2,4	—	—
Baryum	33,1	33,1	33,2	32,9

Azobenzoësaurer Kalk. — Eine Auflösung von Azobenzoësäure in Ammoniak verhält sich gegen Chlorcalcium wie gegen Chlorbaryum; durch Vermischen beider in der Wärme erhält man einen citrongelben krystallinischen Niederschlag der selbst in kochendem Wasser kaum löslich ist.

In dem bei 140° getrockneten Kalksalz fand ich 17,6 pC. Kalk. Der Formel $\text{CaO} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_4\text{NO}_3$ entspricht ein Gehalt von 18,2 pC. Kalk. Nimmt man darin, wie in dem Barytsalz, noch $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser an, so stimmt der hiernach berechnete Kalkgehalt, 17,7 pC., noch genauer mit dem gefundenen überein.

Azobenzoësaures Silberoxyd. — Eine Auflösung des Ammoniaksalzes der Säure giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichweißen amorphen, etwas gallertartigen Niederschlag; fällt man kochendheiß, so ist der Niederschlag hellgelb, pulveriger und leichter auszuwaschen. In Wasser ist das Salz ganz unlöslich, in Ammoniak löst es sich leicht, ohne beim Erwärmen die geringste Schwärzung zu erleiden. Es verliert bei 100 bis 140° nicht an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur und zersetzt sich unter schwacher Verpuffung.

Die Analyse führte zur Formel :

Die hiernach berechnete Zusammensetzung vergleicht sich mit der gefundenen in folgender Weise :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	34,7	34,8	34,6
Wasserstoff	4 "	4	1,7	1,9	2,0
Stickstoff	1 "	14	5,8	—	—
Sauerstoff	4 "	32	13,2	—	—
Silber	1 "	108	44,6	44,4	—
		242	100,0.		

Die übrigen Salze der schweren Metalle, welche durch doppelte Zersetzung mit den Alkalisalzen in Gestalt amorpher Niederschläge erhalten werden, habe ich nicht näher untersucht, da sie kein besonderes Interesse darbieten und durch die Analyse der vorhergehenden Salze die Formel der Säure unzweifelhaft festgestellt ist.

Azobenzoëäther. — Ich habe nicht versucht, die Säure direct zu ätherificiren, da sie in Alkohol sehr wenig löslich ist; die Darstellung des Azobenzoëäthers gelingt aber leicht durch Reduction des Nitrobenzoëäthers in alkoholischer Lösung mittelst Natriumamalgam. Die leichte Zersetzbarkeit der Aetherarten durch caustisches Natron bedingt die Anwendung schwach saurer Lösungen, und ich habe daher die weingeistige Lösung des Nitrobenzoëäthers mit Essigsäure angesäuert, und sie in dem Maße, als diese Säure durch das entstehende Natron gesättigt wurde, von Zeit zu Zeit mit Essigsäure versetzt. Das Natriumamalgam verschwindet hierbei rasch, ohne Wasserstoff zu entwickeln, und die farblose Lösung nimmt eine hellgelbe Färbung an, während sie, wenn eine alkalische Reaction eintritt, bald eine schmutzig-braune Farbe zeigt.

Nach beendigter Zersetzung wird durch Zusatz von Wasser der Azobenzoëäther ausgefällt, der Niederschlag mit wässerigem Ammoniak gewaschen und hierauf aus kochendem Weingeist umkrystallisirt.

Der Azobenzoëäther wird hierbei in langen, prächtig goldgelben, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Er schmilzt wenige Grade unter dem Siedepunkt des Wassers und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch. Er ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern hinterläßt bei dem Erhitzen einen verkohlten Rückstand, während braune Oeltropfen überdestilliren. In Wasser ist er unlöslich, in Weingeist und in Aether löst er sich leicht, namentlich in der Wärme. Weingeistiges Kali zersetzt ihn leicht unter Bildung von azobenzoësaurem Kali.

Die Analyse desselben führte zur Formel :

Sie ergab nämlich :

		Berechnet		Gefunden	
Kohlenstoff	18 Aeq.	108	66,3	66,4	66,9
Wasserstoff	9 „	9	5,5	5,7	5,6
Stickstoff	1 „	14	8,6	8,7	—
Sauerstoff	4 „	32	19,6	—	—
		163	100,0.		

Durch Erhitzen mit weingeistigem Ammoniak auf 100° in zugeschmolzenen Röhren wird der Aether langsam zersetzt und es bilden sich in Weingeist schwer lösliche gelbliche Blättchen, wahrscheinlich das Amid der Azobenzoësäure, die jedoch nicht genauer untersucht wurden.

Aehnliche Krystalle erhielt ich bei der Behandlung des *Nitrobenzamids* in weingeistiger, mit Essigsäure angesäuerter Lösung mit Natriumamalgam, in geringer Menge. Hierbei entstehen aber grosentheils auch leicht lösliche Producte, die sich von dem beigemengten essigsauren Natron nicht leicht trennen liessen, weshalb ich ihre Untersuchung vorläufig unterlassen habe.

Die Azobenzoësäure und ihre Salze entwickeln beim Glühen mit Natronkalk ihren Stickstoffgehalt nur zum Theil in Form von Ammoniak, und zwar, wie es scheint, die Hälfte desselben.

0,2925 Grm. der Säure gaben nämlich beim Glühen mit Natronkalk so viel Ammoniak, dafs 11,8 CC. $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure davon gesättigt wurden. Diese Menge von Ammoniak entspricht 5,6 pC. Stickstoff, während die Säure 10,0 pC. Stickstoff enthält.

In dieser und mehreren Beziehungen gleicht die Azobenzoësäure der von Griefs *) entdeckten *Diazobenzoë-Amidobenzoësäure*, $C_{28}H_{11}N_3O_8$, welche durch die Einwirkung

*) Diese Annalen CXVII, 1.

von salpetriger Säure auf Amidobenzoësäure in weingeistiger Lösung entsteht. Die Unlöslichkeit in Wasser und die Schwerlöslichkeit in Weingeist und Aether, sowie die Bildung unlöslicher Salze mit Baryt und Silberoxyd theilen beide Säuren mit einander, und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sind sie fast nur durch den etwas gröfseren Stickstoffgehalt letzterer Säure verschieden, wie z. B. die Vergleichenung des Barytsalzes beider Säuren zeigt :

	Azobenzoësaurer Baryt		Diazobenzoë-amidobenzoësaurer Baryt	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	39,7	39,5	40,0	39,7
Wasserstoff	2,4	2,5	2,1	2,4
Stickstoff	6,6	—	10,0	—
Sauerstoff	18,9	—	15,3	—
Baryum	32,4	32,3	32,6	32,4

Die Analyse des diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryts stimmt genauer mit der berechneten Zusammensetzung des azobenzoësauren Baryts überein, als meine Analyse letzteren Salzes, oder die berechnete Zusammensetzung des diazobenzoë-amidobenzoësauren Baryts.

Die Verschiedenheit der Diazobenzoë-Amidobenzoësäure von der Azobenzoësäure ergibt sich übrigens, abgesehen von dem verschiedenen Stickstoffgehalt, sehr leicht aus dem ganz abweichenden Verhalten beider Säuren gegen Salzsäure oder Schwefelsäure, durch welche erstere Säure unter Entwicklung von Stickstoffgas zersetzt wird, während die Azobenzoësäure keine Veränderung hierbei erleidet.

Hydrazobenzoësäure.

Versetzt man eine Lösung von azobenzoësauerm Natron in überschüssiger Natronlauge kochend mit Eisenvitriollösung, so scheidet sich Anfangs Eisenoxydhydrat ab, das bei fort-

währendem Zusatz von Eisenoxydullösung sich allmählig in schwarzes Eisenoxydoxydul verwandelt. Die abfiltrirte Lösung ist nur schwach gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Säuren einen gelblichweißen Niederschlag ab, den ich als *Hydrazobenzoësäure* bezeichne.

In Wasser ist die neue Säure so gut wie unlöslich; in kochendem Weingeist löst sie sich zwar schwierig, aber doch hinreichend, um durch Umkrystallisation daraus sich reinigen zu lassen. Die weingeistige Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, aber auf Zusatz von Wasser fällt die gelöste Säure in gelblichweißen, undeutlich krystallinischen Flocken heraus.

Nach dem Trocknen bei 100°, wobei die Säure nicht bemerklich an Gewicht verlor, ergab sie bei der Analyse eine mit der Formel :

übereinstimmende Zusammensetzung :

Berechnet				Gefunden		
				I.	II.	III.
Kohlenstoff	14 Aeq.	84	61,7	61,8	61,8	61,3
Wasserstoff	6 "	6	4,4	4,6	4,6	4,8
Stickstoff	1 "	14	10,3	10,8	—	—
Sauerstoff	4 "	32	23,6	—	—	—
		136	100,0.			

Nimmt man für die Azobenzoësäure die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{NO}_4$ an, wie sie sich aus der Analyse der Silber- und der Aethylverbindung ableitet, so unterscheidet sich die Hydrazobenzoësäure von ihr nur durch den Mehrgehalt von 1 Atom Wasserstoff.

Die Hydrazobenzoësäure löst sich in Ammoniak und wässerigen Alkalien leicht auf und bildet schwach gelb gefärbte Lösungen, die aus der Luft allmählig Sauerstoff anziehen und sich dabei intensiver färben. Bringt man solche Lösungen zu einem durch Quecksilber abgesperrten, in einer

graduirten Glocke gemessenen Luftvolum, so zeigt sich bald eine Verminderung desselben und nach Verlauf einiger Tage ist ihr Sauerstoffgehalt vollständig verzehrt. Hat die Lösung der hydrazobenzoësauren Alkalien lange an der Luft gestanden, so wird durch Säuren daraus Azobenzoësäure niedergeschlagen.

In verdünnter ammoniakalischer Lösung giebt die Hydrazobenzoësäure keinen Niederschlag mit Chlorbaryum; aus concentrirter warmer Lösung scheiden sich, auf Zusatz von Chlorbaryum, beim Erkalten gröfsere orangerothe Krystalle ab, die in Wasser nicht leicht löslich sind.

Ein solches Barytsalz ergab nach dem Trocknen bei 140° einen Baryumgehalt von 33,3 pC., übereinstimmend mit der Formel $C_{14}H_5BaNO_4$, wonach sich 33,7 pC. Baryum berechnet. Dafs das Salz in der That wesentlich Hydrazobenzoësäure enthielt, obgleich ohne Zweifel auch etwas Azobenzoësäure beigemischt war, welche vielleicht die stärkere Färbung verursachte, ergibt sich weniger aus der Zusammensetzung, als aus dem Verhalten des Salzes gegen Silberlösung, wodurch die Hydrazobenzoësäure leicht erkannt werden kann.

Versetzt man eine Lösung von Hydrazobenzoësäure in Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich anfangs ein gelblicher Niederschlag ab, der aber sehr rasch sich schwärzt, schon in der Kälte, mehr noch beim Erwärmen, wobei metallisches Silber frei wird. Ist hierbei überschüssiges Ammoniak vorhanden, so giebt die vom metallischen Silber abfiltrirte intensiv gelbe Lösung auf Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure einen Niederschlag von Azobenzoësäure.

Die Darstellung der hydrazobenzoësauren Salze ist wegen des leichten Uebergangs derselben in azobenzoësaure Salze, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, schwierig, und

ch habe, ausser dem Barytsalz, keine weiteren Salze dieser Säure untersucht.

Kocht man Hydrazobenzoësäure mit starker Salzsäure, so tritt Zersetzung ein; es bleibt eine gelbe pulverförmige Substanz ungelöst, während ein Theil in Lösung übergeht, der durch Abdampfen in braun gefärbten Krystallen erhalten wird. Löst man diese in kochendem Wasser auf und behandelt sie mit Blutkohle, so entfärbt sich die Lösung fast vollständig und scheidet auf Zusatz von starker Salzsäure farblose, glänzende Krystalle ab, die durch ihre Reactionen als *Chlorwasserstoff-Amidobenzoësäure* sich zu erkennen gaben. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand bestand aus Azobenzoësäure. Die Spaltung erklärt sich einfach durch die Gleichung :

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Hydrazobenzoësäure unter gelblich-grüner Färbung gelöst, die beim Erwärmen bräunlich wird; auf Zusatz von Wasser scheiden sich schmutzig-gelbe Flocken ab.

Die Hydrazobenzoësäure entsteht auch bei der Behandlung von Nitrobenzoësäure mit überschüssigem Natriumamalgam, aber es ist kaum möglich, auf diese Weise die ganze Menge der zuerst auftretenden Azobenzoësäure in Hydrazobenzoësäure überzuführen. Auch geht ein sehr kleiner Theil der Nitrobenzoësäure hierbei noch weiter in Amidobenzoësäure über, die man durch Abdampfen der mit Schwefelsäure ausgefällten Lösung, und Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist, für sich darstellen kann.

Die Azobenzoësäure verwandelt sich auch, wenn sie in ammoniakalischer Lösung mit Zink zusammengebracht wird, leicht und vollständig in Hydrazobenzoësäure, während der

aus Salzsäure durch Zink freiwerdende Wasserstoff diese Umwandlung nicht bewirkt.

Die Azobenzoësäure gehört zu keiner der bis jetzt bekannten Klassen von organischen Stickstoffverbindungen, da der darin enthaltene Stickstoff weder als NO_4 , noch als Cyan, eben so wenig wie als „Rest“ des Ammoniaks, Amid oder Imid, darin enthalten sein kann. Nach ihrer Entstehung aus Nitrobenzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{NO}_4)\text{O}_4$ durch Entziehung von 4 Aeq. Sauerstoff könnte man zwar noch die Frage aufwerfen, ob der Sauerstoff der Untersalpetersäure oder der noch von der Benzoësäure herührende Sauerstoff, oder von jedem ein Theil, weggenommen worden sei. Berücksichtigt man indessen, wie leicht durch andere Reductionsmittel NO_4 in seinen Verbindungen in NH_2 übergeführt wird, während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, sämmtlichen Sauerstoff den organischen Säuren zu entziehen; sowie ferner, dafs in allen entschiedenen organischen Säuren welche 1 Aeq. Base sättigen, 4 Aeq. Sauerstoff enthalten sind, so kann es nicht zweifelhaft sein, dafs der Untersalpetersäure (NO_4) der Sauerstoff entzogen wurde und der Rest (N) in der Verbindung blieb. Wäre ein anderer Rest, etwa NO_2 , geblieben, so würde dieser bei der so energischen Reductionswirkung des Eisenoxyduls in alkalischer Lösung jedenfalls den Sauerstoff verloren haben, während der Versuch ergeben hat, dafs nur Wasserstoff aufgenommen wurde, ohne Abscheidung von Sauerstoff.

Geht man, um zu einer rationellen Formel der Azobenzoësäure zu gelangen, von der Formel der Benzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right.$ aus, wie sie nach der Typentheorie geschrieben wird, so wird zunächst die typische Formel der Nitrobenzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{NO}_4)\text{O}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right.$ und hiernach die der Azobenzoësäure $\text{C}_{14}\text{H}_3\text{NO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{H} \end{smallmatrix}\right.$, wobei es freilich noch unbestimmt bleibt, ob

nicht das *Moleculargewicht* der Säure doppelt, oder überhaupt mehrfach so groß wie das Aequivalent anzunehmen sei, wonach die Formel ebenfalls vervielfacht werden müsste. Ohne Zweifel ist die Molecularformel der *Hydrazobenzoësäure* $C_{28}H_{12}N_2O_8$, nicht nur, weil bei Annahme von 14 Aeq. Kohlenstoff die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente eine ungerade Zahl sein würde, was nach den jetzigen Erfahrungen niemals vorkommt, sondern auch wegen der leichten Spaltung derselben in Amidobenzoësäure und Azobenzoësäure, von welchen erstere sicher 14 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Wenn man daher der Hydrazobenzoësäure nicht eine noch zusammengesetztere Formel, etwa mit 56 Aeq. Kohlenstoff geben will, wozu kein Grund vorliegt, so erscheint auch für die Azobenzoësäure die Formel mit 14 Aeq. Kohlenstoff wahrscheinlich. Da sie keine unzersetzt flüchtigen Verbindungen liefert, so fehlen bis jetzt alle Anhaltspunkte, das Moleculargewicht dieser Säure mit Sicherheit festzustellen.

Die Azobenzoësäure leitet sich hiernach von der Benzoësäure durch Vertretung von 1 Atom Wasserstoff in dem Radical durch 1 Atom Stickstoff ab.

In den von Griess entdeckten Stickstoffverbindungen ist dagegen 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 3 Atomen Wasserstoff getreten, wie die Vergleichung der Formeln der ursprünglichen und der substituirten Verbindungen einfach zeigt :

Durch eine eigenthümliche Combination gelangt zwar Griefs *) zu dem auffallenden Schlufs, dafs die von ihm dargestellten Azoverbindungen Substitutionsproducte seien, worin 1 Atom Stickstoff an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff getreten sei; aber die einfache Betrachtung der Formeln der ursprünglichen und der abgeleiteten Producte zeigt, dafs obige Azoverbindungen sich am Ungezwungensten durch Vertretung von 3 Atomen Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff ableiten lassen.

Bekanntlich ist der Stickstoff in den meisten Verbindungen drei- oder fünfatomig, d. h. das Atom desselben ist im Stande 3 oder 5 Aequivalente einfacher oder zusammengesetzter Radicale zu binden, oder sie zu ersetzen. Dreiatomig erscheint der Stickstoff in dem Ammoniak und den zahlreichen daraus abgeleiteten Basen und Amiden, in der Salpetersäure, dem Cyan und dessen Verbindungen, während man ihn als fünfatomig in den Salzen des Ammoniaks und der organischen Basen annehmen kann.

Als einatomig ist der Stickstoff nur in dem Stickoxydul NO oder N_2O angenommen worden, obgleich man auch in dieser Verbindung, unter der Voraussetzung, dafs zwei chemische Einheiten des Stickstoffs sich gegenseitig neutralisiren, ihn als dreiatomig betrachten könnte.

Jedenfalls ist die Azobenzoësäure der erste organische Körper, worin man N als Vertreter von 1 Aeq. Wasserstoff annehmen mufs, und insofern das erste Beispiel einer neuen Klasse von Stickstoffverbindungen.

Es war nun die Frage, ob auch in anderen Benzoylverbindungen 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Stickstoff vertretbar sei. Ich habe zunächst nur die *Hippursäure*,

*) Diese Annalen CXIII, 216.

welche sich aus dem *Glycocoll* durch Vertretung von Wasserstoff durch *Benzoyl* ableitet, wie die schematische Formel

amalgam behandelt, so treten ganz ähnliche Erscheinungen ein, wie bei derselben Einwirkung auf Nitrobenzoësäure.

Durch Säuren wurde nach beendigter Zersetzung ein gelber Niederschlag erhalten, der durch Eigenschaften, sowie durch die Analyse sich als *Azobenzoësäure* zu erkennen gab. Obgleich daher auch der Nitrohippursäure durch Natriumamalgam 4 Aeq. Sauerstoff entzogen werden, so bleibt doch das Radical Azobenzoyl nicht in der Verbindung, sondern tritt leicht aus, während dieß bei dem Benzoyl oder Nitrobenzoyl erst beim Erhitzen mit Säuren oder Basen geschieht. Die Zersetzung ist einfach durch folgende Gleichung auszudrücken :

Es liefs sich voraussehen, dafs andere, der Nitrobenzoësäure ähnliche Säuren gegen Natriumamalgam ein analoges Verhalten zeigen würden. In der That haben Versuche, welche Herr Alexeyeff auf meine Veranlassung ausführte, gezeigt, dafs die *Nitranisylsäure* $\text{C}_{16}\text{H}_7(\text{NO}_4)\text{O}_6$ bei der Behandlung mit Natriumamalgam in eine gelbe, in Wasser unlösliche Säure von der Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{NO}_6$ übergeht, welche hiernach als *Azoanisylsäure* bezeichnet werden kann.

Auch die *Nitrotoluylsäure* und die *Nitrocuminsäure* zeigen gegen Natriumamalgam ein ähnliches Verhalten, wie die Nitro-

benzoësäure; die durch Reduction daraus entstehenden Azosäuren habe ich indessen nicht genauer untersucht.

Wesentlich verschieden davon ist das Verhalten der Bi- und Trinitrosäuren gegen Natriumamalgam. Die *Binitrobenzoësäure* färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam in wässriger Lösung augenblicklich tief braun und entwickelt *Ammoniak*. Durch Säuren wird, nach beendigter Einwirkung, ein brauner amorpher Niederschlag abgeschieden.

In ähnlicher Weise verhalten sich die *Trinitrophenylsäure* und die *Chrysamminsäure*; doch bedarf die hierbei stattfindende, jedenfalls verwickeltere Zersetzung noch einer genaueren Untersuchung.

Ueber die Terpent inolhydrate; von A. Oppenheim *).

Wir verdanken den Untersuchungen von Wiggers, List, Deville und Berthelot die Kenntniss von fünf verschiedenen Hydraten des Terpent inöls. Die Umstände, unter welchen diese Körper sich bilden, sind so ausnahmsweise, dass die Terpent inolhydrate jetzt noch ganz isolirt in dem chemischen Systeme dastehen. Es giebt, als Anzeichen des Uebergangs von diesen Hydraten zu den Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$, nur einige Chlorwasserstoffsäure-, Bromwasserstoffsäure- und Jodwasserstoffsäure-Verbindungen, die zu jenen Körpern in der Beziehung stehen wie die Chlorwasserstoffsäure-Aetherarten zu den Alkoholen. Da andererseits die

*) Vom Verfasser aus dem Bulletin de la société chimique de Paris, 1862, Nr. 5 mitgetheilt.