Ueber Hydrazoanilin; von Dr. Albert Haarhaus *).

Nach den Arbeiten von Zinin, Hofmann, Béchamp u. A. wird bei der Einwirkung von Wasserstoff in statu nascenti auf Nitroverbindungen NO_2 in NH_2 übergeführt, indem nämlich 4 O entzogen und 2 H an die Stelle gesetzt werden.

Die genannten Chemiker bedienten sich bei diesen Reactionen hauptsächlich des Schwefelwasserstoffs (besonders bei Gegenwart von Ammoniak oder Alkalien), der Eisenoxydulsalze oder des metallischen Eisens in Berührung mit Essigsäure, so wie des Zinks bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien.

Es war nun die Frage, ob andere Reductionsmittel, wie z. B. Natriumamalgam, auch auf diese Weise wirken würden.

Durch die Untersuchungen Strecker's hat es sich ergeben, daß die Nitrobenzoësäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam in wässriger Lösung eine andere und zwar eine derartige Reduction erleidet, daß zunächst der Sauerstoff von NO_2 ohne Ersatz entzogen, dann aber bei weitergehender Behandlung noch Wasserstoff aufgenommen wird.

Die hierdurch entstehende Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure zeigen diese Beziehungen am Einfachsten bei folgender Schreibweise :

Benzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$
Nitrobenzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)\text{O}_2$
Azobenzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
Hydrazobenzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$

Es liefs sich erwarten, daß die anderen Nitrosäuren ein analoges Verhalten gegen Natriumamalgam zeigen würden,

*) Aus dessen Inauguraldissertation, Tübingen 1864.

und in der That haben die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen des Herrn Alexeyeff *) und Bilingier **) nachgewiesen, dafs man aus der Nitrodracylsäure und Nitroanisylsäure den obigen entsprechende Azosäuren erhielt.

Dafs diese Reaction nicht auf die Nitrosäuren beschränkt ist, haben weitere von Herrn Werigo hier ausgeführte Untersuchungen gelehrt.

Durch Behandlung von *Nitrobenzol* $C_{12}H_5(NO_4)$ mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielt Herr Werigo zunächst *Azobenzol* $C_{12}H_5N$ und daraus *Benzidin* $C_{12}H_6N$, die ihrer Entstehung und ihrem Verhalten nach als die der *Azobenzoësäure* und *Hydrazobenzoësäure* parallelen Glieder in der Alkoholreihe betrachtet werden müssen. Zugleich ergibt sich hieraus, dafs das Molecul der Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure 28 Aeq. Kohlenstoff enthält, da für das Benzidin und Azobenzol durch die Dampfdichte und andere Verhältnisse die Moleculargröfse als C_{24} enthaltend festgestellt ist.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob weitere Klassen von Nitroverbindungen, z. B. Nitrobasen, sich gegen Natriumamalgam ebenfalls analog verhalten würden, und ich habe daher die Einwirkung desselben auf Nitranilin näher studirt.

Vor allem ist zu bemerken, dafs es zwei isomere derartige Verbindungen giebt, und zwar das unter dem Namen *Nitranilin* bekannte und das *Betanitranilin*. In ersterem nimmt man öfters an, dafs der Wasserstoff des Phenyls durch NO_4 vertreten sei, in letzterem dagegen, dafs NO_4 an die Stelle eines Aeq. Wasserstoff im Ammoniaktypus getreten sei.

*) Diese Annalen CXXIX, 343.

**) Diese Annalen CXXXV, 152.

Ich stellte mir nun das Nitranilin dar, und zwar aus *Binitrobenzol* auf eine ziemlich einfache Weise und bei Anwendung von ganz reinen Substanzen ohne eine Beimengung einer harzartigen Masse, welche, wie Hofmann angiebt, nebenbei entstehen soll.

Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Binitrobenzol wurde wieder in Alkohol gelöst, mit einer ziemlichen Menge von concentrirtem Ammoniak versetzt und mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas *in der Kälte* behandelt, bis bei Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag von Binitrobenzol mehr entstand.

Das Nitranilin entsteht hierbei nach der Gleichung :

Die erhaltene dunkle Lösung wurde nun mit Salzsäure versetzt, der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt und aus dem Filtrat das Nitranilin mit Kalilauge gefällt. Hierauf wurde nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser der flockige Niederschlag aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, und es resultirten schöne Krystalle von goldgelber Farbe, die fast unlöslich in kaltem und schwerlöslich in heißem Wasser waren.

Hydrazoanilin. — Versetzt man eine Lösung von Nitranilin in Alkohol nach und nach mit Natriumamalgam, so bemerkt man anfangs nicht die Spur einer Entwicklung von Wasserstoff. Die Flüssigkeit färbt sich etwas dunkel und scheidet eine geringe Menge eines gelbbraunen Niederschlags ab, der sich schwer in Alkohol, Aether oder Wasser, aber leicht in verdünnter Salzsäure löst. Man filtrirt heiß ab, fällt mit Wasser einen Niederschlag aus, der nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auf diese Weise erhält man lange, goldgelbe, hübsch krystallisirte Nadeln von Hydrazoanilin.

Nach dem Trocknen bei 100° , wobei der Körper nicht merklich an Gewicht verlor, ergab sich bei der Analyse eine mit der Formel: $C_{24}H_{14}N_4$ übereinstimmende Zusammensetzung.

I) 0,1375 Grm. Substanz gaben 0,3396 CO_2 und 0,0862 HO;

II) 0,2005 Grm. Substanz gaben 0,4934 CO_2 und 0,1172 HO.

Eine absolute Stickstoffbestimmung mit 0,3994 Grm. Substanz ergab 90 CC. Stickstoff bei dem Barometerstand = 741 MM. und der Temperatur $18,5^{\circ} C.$; = 25,3 pC.

		Berechnet	Gefunden	
			I)	II)
Kohlenstoff	12 Aeq.	67,28	67,38	67,08
Wasserstoff	7 „	6,54	6,92	6,48
Stickstoff	2 „	26,1	—	—

Da nun bei der Annahme von 12 Aeq. Kohlenstoff die Summe der Wasserstoff- und Stickstoffäquivalente eine ungrade Zahl ausmacht, so müßte man die Formel am Besten doppelt so groß, also $C_{24}H_{14}N_4$ annehmen.

Das Hydrazoanilin ist eine ziemlich starke Base; sie schmilzt etwas über 140° und sublimirt zum größten Theil unzersetzt bei höherer Temperatur. Sie ist schwer löslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether, und giebt mit Säuren krystallisirbare Salze.

Das Hydrazoanilin zeigt, wie fast vorauszusehen war, viele Analogie in Beziehung auf seine Zusammensetzung und Bildung mit der Hydrazobenzoësäure und dem Benzidin, was durch nachstehende Formeln am besten gesehen werden kann:

Benzoësäure	$C_{14}H_6O_4$
Nitrobenzoësäure	$C_{14}H_5(NO_4)O_4$
Azobenzoësäure	$C_{28}H_{10}N_2O_8$
Hydrazobenzoësäure	$C_{28}H_{12}N_2O_8$
Benzol	$C_{12}H_6$
Nitrobenzol	$C_{12}H_5(NO_4)$
Azobenzol	$C_{24}H_{10}N_2$
Benzidin	$C_{24}H_{12}N_2$

Anilin	$C_{12}H_7N$
Nitranilin	$C_{12}H_6(NO_4)N$
Azoanilin	$C_{24}H_{12}N_4$ (fehlt)
Hydrazoanilin	$C_{24}H_{14}N_4$.

In der dritten Reihe fehlt noch das Glied Azoanilin $C_{24}H_{12}N_4$, welches sich wahrscheinlich auch auf eine einfache Weise durch nicht zu langes Einwirken von Natriumamalgam auf Nitranilin darstellen lassen wird.

Es könnte leicht möglich sein, daß es der vorher erwähnte, bei der Behandlung sich abscheidende, in Alkohol, Aether und Wasser äußerst schwer lösliche Niederschlag ist, was noch weiter zu untersuchen wäre.

Hiermit ist also die vorhergehabte Erwartung, daß Natriumamalgam auf Nitrobasen in ähnlicher Weise wie auf Nitrosäuren und Nitrokohlenwasserstoffe wirkt, zum Theil in Erfüllung gegangen.

Von den Salzen wurden näher untersucht: das Platindoppelsalz, das schwefelsaure, salzsaure und salpetersaure.

Schwefelsaures Hydrazoanilin. — Eine nicht zu concentrirte Lösung von Hydrazoanilin in Alkohol scheidet auf Zusatz von Schwefelsäure einen gelben krystallinischen Niederschlag von schwefelsaurem Salz ab. Es löst sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° getrocknet kein Wasser mehr. Die Analyse ergab die Formel:

wie folgende Analyse zeigt.

0,1168 Grm. gaben 0,0872 schwefelsauren Baryt.

	Berechnet	Gefunden
Schwefelsäure	2 Aeq. 25,64	25,85.

Salzsaures Hydrazoanilin. — Auf Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von Hydrazoanilin scheiden sich fast unmittelbar feine, wie Musivgold glänzende Krystallblättchen von salzsaurem Hydrazoanilin ab. Sie verlieren, wenn sie lufttrocken gemacht sind, bei 100° kein Wasser

mehr und entsprechen in ihrer Zusammensetzung der Formel : $C_{24}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$, was folgende Chlorbestimmung zeigt :

0,1718 Grm. Substanz gaben 0,1695 Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	2 Aeq. 24,71	24,77.

Das Salz ist leicht löslich in kaltem und warmem Wasser, schwerer löslich in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Salpetersaures Hydrazoanilin. — Auf gleiche Art wie die anderen Salze erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu der alkoholischen Lösung von Hydrazoanilin die salpetersaure Verbindung in gelb gefärbten Nadeln, die sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether lösen.

Platindoppelsalz. — Durch Fälln einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydrazoanilin mit Platinchlorid erhält man einen fleischfarbigen Niederschlag des Platinsalzes, dessen Formel ist : $2PtCl_2 + C_{24}H_{14}N_4 + 2HCl$, was nachstehende Platinbestimmung zeigt :

0,1980 Grm. gaben 0,0623 Platin.

	Berechnet	Gefunden
Platin	2 Aeq. 31,58	31,46.

Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Zum Schlufs wäre noch zu bemerken, dafs bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Betanitränilin kein krystallisirbarer Körper, sondern nur eine schwarzbraune harzartige Masse erhalten wurde.