Ueber Azodracylsäure und Hydrazodracylsäure;

von E. A. O. Bilfinger.

Für nachstehende Arbeit diene mir zum Ausgangspunkt die von Fischer *) untersuchte und beschriebene, mit Nitrobenzoësäure und Nitrosalylsäure *isomere* Paranitrobenzoësäure, von Beilstein und Wilbrand **) auch Nitrodracylsäure genannt.

Diese Säure entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol und wird daher als Nebenproduct in den Anilinfabriken bei der Behandlung des toluolhaltigen Benzols erhalten.

Sie unterscheidet sich von der im Allgemeinen ihr ähnlichen Nitrobenzoësäure durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser und ihren höheren Schmelzpunkt (240°).

Ich stellte zuerst einige nitrodracylsaure Salze dar und untersuchte diese, wobei ich folgende Resultate erhielt :

Nitrodracylsaures Natron, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Natron, krystallisirt beim Verdunsten in großen, in Wasser leicht löslichen, schwach gelblich gefärbten Prismen, die an trockener Luft allmählig verwittern.

1,052 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,234 Wasser, entsprechend 22,23 pC.

0,1553 Grm. Substanz gaben 0,0710 schwefelsaures Natron, entsprechend 12,15 pC. Natrium.

Demnach ist die Formel dieses Salzes genau dieselbe, wie die des nitrobenzoësauren Natrons :

*) Diese Annalen CXXVII, 137.

**) Dasselbst CXXVIII, 258.

nach welcher nämlich der Krystallwassergehalt 22,2 pC. und der Natriumgehalt des trockenen Salzes 12,17 betragen würde.

Die Krystalle des nitrobenzoësauren Natrons gleichen im Aussehen denen des nitrodracylsauren Natrons; beide stellen geschobene Säulen dar, deren Enden von Schiefendflächen begrenzt sind. Indessen sind, nach den Krystallmessungen, welche Herr Dr. G. Werner ausgeführt hat, die beiden Salze krystallographisch nicht identisch, obwohl beide dem triklinometrischen Krystallsystem angehören. Die Krystalle des nitrodracylsauren Natrons allein sind spaltbar parallel einer der Endflächen, während die Krystalle des nitrobenzoësauren Natrons keine solche Spaltbarkeit zeigen.

Nitrodracylsaurer Kalk, erhalten durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Kalk, bildet schwach gelblich gefärbte, grofse, tafelförmige Krystalle, welche an der Luft leicht verwittern.

0,454 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 100° getrocknet 0,124 Wasser, entsprechend 27,0 pC.; bei 130° getrocknet 0,126 Wasser, so dafs der Wasserverlust im Ganzen 27,8 pC. beträgt.

0,328 Grm. bei 130° getrocknete Substanz gaben 0,171 schwefelsauren Kalk, entsprechend 10,8 pC. Calcium.

Das Salz hat also die Formel

indem hieraus der Krystallwassergehalt zu 27,9 pC. und der Calciumgehalt des trockenen Salzes zu 10,9 pC. sich berechnet. Das Kalksalz der Nitrobenzoësäure enthält nur 2 Aeq. Krystallwasser und krystallisirt in feinen, wenig glänzenden Nadeln.

Hierdurch überzeugt, dafs die Nitrodracylsäure oder Paranitrobenzoësäure wohl isomer, jedoch nicht identisch ist mit der Nitrobenzoësäure, suchte ich nun die der von Strecker vor kurzer Zeit entdeckten und beschriebenen Azobenzoësäure und Hydrazobenzoësäure analogen Säuren und

deren Salze darzustellen und einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Es war nämlich die Frage zu entscheiden, ob die Reductionsproducte der beiden Säuren ähnliche Unterschiede wie diese selbst zeigen würden, oder nicht.

Azodracylsäure.

Eine wässrige concentrirte Lösung von durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigtem nitrodracylsaurem Natron versetzte ich nach und nach mit Natriumamalgam, wobei eine lebhafte Erwärmung stattfand, ohne daß hierbei Wasserstoff oder Ammoniak sich entwickelte. Die Flüssigkeit färbte sich vorübergehend dunkel und hatte nach beendigter Einwirkung eine goldgelbe Farbe angenommen, während sich gleichzeitig eine undeutlich krystallisirte flockige Masse abgeschieden hatte. Ich filtrirte nun ab, löste den Rückstand, der jedenfalls aus reinerem azodracylsaurem Natron bestand, in destillirtem Wasser auf, filtrirte die intensiv goldgelb gefärbte Lösung und versetzte sie kochend mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, wobei ein voluminöser fleischfarbener Niederschlag von Azodracylsäure entstand, den ich, nachdem er auf einem Filter mit kochendem destillirtem Wasser gut ausgewaschen war, sorgfältig trocknete.

Die so erhaltene Azodracylsäure bildet im trockenen Zustand ein feines, fleischfarbenes, unkrystallinisches Pulver; sie ist eine schwache stickstoffhaltige Säure, verliert weder bei 100° noch bei 130° getrocknet an Gewicht, schmilzt in höherer Temperatur, wobei sie sich unter Ausstoßen eines gelben Rauchs zersetzt, während viel Kohle hinterbleibt. In Wasser, Weingeist und Aether ist sie zu wenig löslich, um daraus umkrystallisirt werden zu können. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schön gelber Farbe auf, wird jedoch auf Wasserzusatz wieder unverändert gefällt.

In Ammoniak, caustischen und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich leicht mit orangegelber Farbe auf.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Säure, welche mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer ausgeführt wurden, ergaben Resultate, die sich nicht übereinstimmend mit der Azobenzoësäure verhalten.

I. 0,2850 Grm. Substanz gaben 0,6560 CO₂ = 62,9 pC. C und 0,1005 HO = 3,9 pC. H.

II. 0,3290 Grm. Substanz gaben 0,7500 CO₂ = 62,8 pC. C und 0,1200 HO = 4,1 pC. H;

berechnet man dies in Aequivalenten, so ergibt sich daraus die Formel :

denn

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
Kohlenstoff	14 Aeq.	62,22	62,8	62,9
Wasserstoff	5 „	3,70	3,9	4,1
Stickstoff	1 „	10,37	—	—
Sauerstoff	4 „	23,71	—	—

Vergleicht man nun die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Azobenzoësäure mit der der Azodracylsäure, so findet man, dafs in letzterer kein Wasser enthalten ist, wie dies bei ersterer Säure der Fall ist :

	Azobenzoësäure	Azodracylsäure
Kohlenstoff	60,22	62,22
Wasserstoff	3,94	3,7
Stickstoff	10,04	10,37
Sauerstoff	25,80	23,71,

entsprechend den Formeln 2 (C₁₄H₅NO₄) + HO und C₁₄H₅NO₄.

Die Entstehung aus der Nitrodracylsäure erklärt sich analog wie bei der Azobenzoësäure, durch Entziehung des Sauerstoffs der Untersalpetersäure mittelst des Natriums ohne Ersatz :

Die Ammoniak- und Alkalisalze dieser Säure sind in Wasser leicht, die mit den übrigen Metallen meist schwer löslich.

Ich habe das Natron-, Ammoniak-, Baryt- und Silber-
salz dargestellt und untersucht, und wie aus Nachstehendem
ersichtlich ist, gefunden, dafs sie mit denen der Azobenzoë-
säure sowohl in Betreff des Wassergehalts, wie auch der Form,
nicht identisch sind.

Azodracylsaures Natron ist mir nicht gelungen in deut-
lichen Krystallen zu erhalten; aus überschüssiger Natronlauge
krystallisirt es zwar in orangegelben Nadeln, aber mit Natron
vermischt; will man es aus Alkohol umkrystallisiren, so be-
kommt man nur unförmige, unter dem Mikroskop warzenför-
mig erscheinende Massen. Es besitzt eine röthlich-gelbe
Farbe, ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, wenig in
Aether.

Auf 100 und 130° erwärmt verliert es kein Wasser.

0,2775 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,1250 schwefelsaures
Natron, entsprechend 14,59 pC. Natrium.

Diefs Resultat mit der Berechnung verglichen führt zur
Formel $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{NO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{Na} \\ \text{O}_2 \end{smallmatrix}\right.$, denn

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	14 Aeq.	54,8	—
Wasserstoff	4 "	2,4	—
Stickstoff	1 "	8,9	—
Sauerstoff	4 "	20,3	—
Natrium	1 "	14,6	14,59
		<hr/> 100,0.	

Azodracylsaures Ammoniak. — Ich löste Azodracylsäure
in überschüssigem Ammoniak auf, verdunstete die Lösung
langsam im Wasserbade, setzte, nachdem die Flüssigkeit ziem-
lich abgestumpft war, etwas überschüssiges Ammoniak zu,
und liefs nach und nach im Wasserbade erkalten; es schie-

den sich hierbei orangegelbe durchsichtige Krystalle ab, welche ich sorgfältig trocknete.

Das azodracylsaure Ammoniak bildet schöne orangegelbe, seideglänzende, voluminöse Krystallnadeln, löst sich in Wasser, leichter noch in Ammoniak, wenig in Alkohol und Aether und hat einen bitterlichen Geschmack.

Von dem azobenzoësauren Ammoniak unterscheidet es sich durch seine Krystallisirfähigkeit und seine geringere Löslichkeit in Wasser. Das Resultat der Analysen war folgendes :

0,500 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,692 Platinsalmiak, entsprechend 11,14 pC. Ammonium.

0,236 Grm. lufttrockene Substanz gaben 0,458 CO_2 = 52,9 pC. C und 0,124 HO = 5,8 pC. H.

Berechnet man diese Resultate in Aequivalenten, so kommt man zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{NO}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{NH}_4 \end{smallmatrix}\right. + \text{HO}$.

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	14 Aeq.	52,2	52,9
Wasserstoff	9 "	5,6	5,8
Stickstoff	2 "	17,4	—
Sauerstoff	5 "	24,8	—
		100,0.	

Azodracylsaurer Baryt. — Eine Lösung von Azodracylsäure in Ammoniak versetzte ich kochend mit Chlorbaryum, wobei sich ein pulveriger Niederschlag abschied, welchen ich auf einem Filter gut auswusch und trocknete.

Der so erhaltene azodracylsaure Baryt bildet ein ziemlich schweres, fleischrothes Pulver, ist in Wasser etwas mit gelber Farbe löslich, fast ganz unlöslich in Aether und Weingeist.

Weder bei 100 noch bei 130° getrocknet verliert er an Gewicht; über freiem Feuer erhitzt zersetzt er sich ohne zu schmelzen, und hinterläßt kohlen-sauren Baryt.

Von dem azobenzoësauren Baryt ist er schon dadurch verschieden, dafs er nicht krystallinisch ist und bei 130° getrocknet kein Wasser verliert.

0,350 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,201 schwefelsauren Baryt, entsprechend 33,9 pC. Baryum.

0,3100 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,4685 CO₂ = 41,22 pC. C und 0,0590 HO = 2,17 pC. H.

Berechnet man dieses Resultat in Aequivalenten :

	Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	14 Aeq.	41,48	41,22
Wasserstoff	4 "	1,98	2,1
Stickstoff	1 "	6,91	—
Sauerstoff	4 "	15,80	—
Baryum	1 "	33,83	33,9
		<hr/> 100,00.	

so kommt man zur Formel $\text{C}_{14}\text{H}_4\text{NO}_2\left\{\text{Ba}\right\}\text{O}_2$, während die des azobenzoësauren Baryts noch Wasser enthält.

Azodracylsaures Silberoxyd. — Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd versetzte ich kochend nach und nach vorsichtig mit azodracylsaurem Ammoniak, ohne jedoch dasselbe im Ueberschuß hinzubringen. Es schied sich ein schmutzig-gelblicher pulveriger Niederschlag ab, welchen ich auf einem Filter sammelte, mit destillirtem Wasser gut auswusch und hierauf sorgfältig trocknete.

Dieses azodracylsaure Silberoxyd ist in trockenem Zustand ein schmutzig-hellfleischfarbenes schweres Pulver, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich, in Ammoniak löst es sich dagegen leicht mit intensiv goldgelber Farbe auf.

Weder bei 100 noch bei 130° getrocknet verliert es an Gewicht, in höherer Temperatur schmilzt es und verpufft schwach.

0,889 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,520 Chlorsilber, entsprechend 44,53 pC. Silber.

	Theoretische Berechnung		Gefunden
Kohlenstoff	14 Aeq.	34,71	—
Wasserstoff	4 „	1,65	—
Stickstoff	1 „	5,79	—
Sauerstoff	4 „	13,22	—
Silber	1 „	44,63	44,53
		<hr/> 100,00.	

Hiernach ist die Formel des azodracylsauren Silberoxyds $C_{14}H_4NO_2 \left\{ \begin{array}{l} Ag \\ O_2 \end{array} \right.$ isomer mit der des azobenzoësauren Silberoxyds.

Durch Reduction des Silbers mit Hydrazodracylsäure kann man azodracylsaures Silberoxyd auch in kleinen nadel-förmigen gelblich gefärbten Krystallen erhalten.

Hydrazodracylsäure.

Es liefs sich erwarten, dafs die Azodracylsäure auch gegen Eisenoxydul in alkalischer Lösung analog der Azoben-zoëssäure sich verhalten und in eine der Hydrazobenzoëssäure isomere Säure übergehen würde.

Um diefs zu prüfen, versetzte ich eine Lösung von azo-dracylsaurem Natron in überschüssiger Natronlauge kochend nach und nach mit Eisenvitriollösung, so lange bis die Flüssigkeit entfärbt war und das anfangs gebildete Eisenoxyd-hydrat sich in schwarzes Eisenoxydoxydul verwandelt hatte.

Ich filtrirte kochend ab, wobei das Filtrat zuerst farblos durchlief, mit der Luft in Berührung jedoch gelblich wurde, weshalb ich sofort, um weitere Oxydation zu vermeiden, mit Chlorwasserstoffsäure die Hydrazodracylsäure als gelblich-weißen voluminösen Niederschlag fällte; es ist nöthig, diese Operation möglichst zu beschleunigen. Den Niederschlag sammelte ich auf einem Filter, wusch ihn mit kochendem Wasser gut aus und trocknete ihn an der Luft.

Die Hydrazodracylsäure bildet in trockenem Zustand ein hellfleischfarbenes, ganz rein wohl weifses Pulver; sie ist in

Wasser fast ganz unlöslich; in kochendem Weingeist löst sie sich etwas, leicht als noch feuchter Niederschlag und kann daraus in farblosen Kryställchen erhalten werden, während die mit ihr gewöhnlich vermischte Azodracylsäure ungelöst bleibt.

Versetzt man die erkaltete weingeistige Lösung mit Wasser, so fällt die Hydrazodracylsäure in weissen undeutlich krystallisirten Flocken heraus.

Die Säure verlor weder bei 100° noch bei 130° getrocknet an Gewicht.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit grünlicher Farbe auf, wird aber auf Wasserzusatz wieder unverändert gefällt.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure, welche mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegtem Kupfer ausgeführt wurde, ergab folgendes Resultat.

0,3125 Grm. Substanz gaben 0,7095 CO₂ = 61,92 pC. C und 0,1325 H₂O = 4,71 pC. H.

Theoretische Berechnung			Gefunden
Kohlenstoff	14 Aeq.	61,7	61,9
Wasserstoff	6 "	4,4	4,7
Stickstoff	1 "	10,3	—
Sauerstoff	4 "	23,6	—

Demnach wäre die Formel C₁₄H₆NO₄ isomer mit der Hydrazobenzoësäure.

Die Hydrazodracylsäure löst sich in wässrigen Alkalien und Ammoniak leicht auf und giebt schwach gelbliche, vielleicht in reinem Zustande farblose Lösungen, welche sich jedoch an der Luft schnell intensiver gelb färben, indem sie Sauerstoff aufnehmen und in azodracylsaure Salze übergehen. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit sind diese Salze kaum rein darzustellen.

In ammoniakalischer Lösung giebt die Hydrazodracylsäure mit Chlorbaryum einen weislichen Niederschlag, der aber

auch an der Luft fleischroth wird; überhaupt scheinen die hydrazodracylsauren Salze, sofern das betreffende Metall nicht gefärbt ist, farblos zu sein und sich erst zu färben, indem sie Sauerstoff aufnehmen und dadurch in azodracylsaure Salze übergehen.

Characteristisch für die Säure ist ihr Verhalten gegen Silbersalze in ammoniakalischer Lösung. Beim Vermischen damit entsteht zunächst ein wenig gefärbter Niederschlag, der aber rasch, augenblicklich beim Erwärmen, unter Abscheidung von metallischem Silber sich schwärzt. Enthält die Flüssigkeit überschüssiges Ammoniak, so scheidet die kochend filtrirte Lösung beim Erkalten gelbe nadelförmige Krystalle von azodracylsaurem Silberoxyd ab.

Durch die vorhergehenden Versuche ist es also erwiesen, daß die Nitrodracylsäure im Allgemeinen das Verhalten der Nitrobenzoësäure gegen Natriumamalgam zeigt, daß aber die aus beiden Säuren entstehenden Producte in ähnlicher Weise bestimmte Unterschiede von einander zeigen, wie ihre Mutterstoffe.

Nachschrift. — Die von Herrn Dr. Bilfinger untersuchte Azodracylsäure zeigt eine große Uebereinstimmung mit der Azobenzoësäure, welche Zinin*) aus dem *Desoxybenzoïn* durch Nitrirung und darauf folgende Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erhielt, so daß die Identität beider Säuren wahrscheinlich erscheint. Die leichte Krystallisirbarkeit des Ammoniaksalzes, die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Säure und ihres Barytsalzes stimmen bei beiden Säuren überein, während sie von der von mir als Azobenzoësäure bezeichneten Säure wesentlich abweichen. *Strecker.*

*) Diese Annalen Supplementbd. III, S. 160.