XXIX.

Ueber die Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff.

Von

P. Griess. *)

(Compt. rend. 1859. t. XLIX. (No. 2.) p. 77.)

Die merkwürdige Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Ammoniak, welche zuerst von Piria beobachtet und von diesem zur Umwandlung des Asparagins in Aepfelsäure angewendet wurde:

ist seitdem für das Studium der Stickstoffverbindungen sehr wichtig geworden; denn es ist durch diese Einwirkung möglich, die Radicale der Amine und Amide in der Form von Alkohol oder Säure zu eliminiren.

Piria liess die salpetrige Säure auf die wässrigen Lösungen der stickstoffhaltigen Körper reagiren, wobei sich die Zerlegung des stickstoffhaltigen Moleküls durch die Entwicklung von Stickstoff kund giebt.

Ich habe gefunden, dass die Reaction auf ganz verschiedene Weise vorgeht, wenn die salpetrige Säure auf die Amidverbindungen in Gegenwart von Alkohol und Aether reagirt. In diesen Fällen entwickelt sich keine Spur Stickstoff. Bei Untersuchung des Products der Reactionen findet man, dass der Körper, auf welchen die salpetrige Säure wirkte, 3 Moleküle Wasserstoff verloren hat, welche durch 1 dreiatomisches Molekül Stickstoff ersetzt sind, während der Wasserstoff der Substanz und der Sauerstoff der Säure als Wasser ausgeschieden werden.

Die nachfolgenden Beispiele sprechen für eine ziemlich allgemeine Anwendung dieser neuen Reactionen.

Pikramin- oder *Amidodinitrophenylsäure* giebt in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure eine gelbe krystallini

*) Vergl. dies. Journ. LXXIX, 145.

sche Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Man erhält dann goldgelbe Blättchen, welche indifferent sind und in der Wärme explodiren, sie enthalten:

und sind auf folgende Weise entstanden:

Die *Amidochloronitrophensäure* erleidet durch diese Reaction eine ähnliche Umbildung, es entsteht ein indifferenter, in rothen Prismen krystallisirender Körper:

Die *Diphenaminsäure* von Gerhardt und Laurent giebt ähnliche Resultate. 1 Molekül dieser zweibasischen Säure verliert 6 Aeq. Wasserstoff und nimmt 2 Moleküle Stickstoff auf:

In den erwähnten Beispielen zersetzt sich das Molekül des stickstoffhaltigen Körpers mit 1 oder 2 Aeq. salpetriger Säure, sehr oft geht aber die Reaction auch zwischen 1 Aeq. Säure und 2 Aeq. der Stickstoffverbindung vor.

Man weiss, dass die salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasser, das Phenylamin in Phenylalkohol umbildet. Eine Lösung von *Phenylamin* in schwachem Alkohol giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure leicht eine Ausscheidung schöner gelber Krystallblättchen, welche $C_{24}H_{11}N_3$ enthalten und sich nach der Gleichung gebildet haben:

Diese Substanz ist neutral, sehr schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das *Nitrophenylamin* (durch Behandlung des Dinitrobenzins mit Schwefelsäure erhalten) giebt mit salpetriger Säure eine ähnliche, in rothen Nadeln krystallisirende Substanz.

2 Aeq. Nitrophenylamin $C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2$.

Rothe Nadeln $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$.

Die Amidsäuren der Benzo-, Toluyl-, Cumin- und Anissäurereihe, auf welche neuerdings durch die schönen Untersuchungen von Cahours die Aufmerksamkeit gelenkt wurde, gaben ähnliche Resultate wie das Phenylamin und das Nitrophenylamin.

Benzaminsäure giebt in alkoholischer Lösung, durch die ein Strom salpetriger Säure geht, eine hellgelbe Masse nadelförmiger Krystalle, welche aus $C_{28}H_{11}N_3O_8$ bestehen und sich nach der Gleichung bilden:

Benzaminsäure.

Neue Substanz.

Diese neue Substanz ist eine zweibasische Säure, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Das in weissen Nadeln krystallisirende Kalisalz hat die Formel $C_{28}(H_9K_2)N_3O_8$, der Aethyläther $C_{28}[H_9(C_4H_5)_2]N_3O_8$, entsteht in prachtvollen gelben Prismen bei Behandlung einer alkoholischen Lösung von Benzaminsäure mit salpetriger Säure.

Die *Anisaminsäure* giebt in alkoholischer Lösung mit NO_3 ein amorphes, grünlichgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Die neue Substanz ist eine zweibasische Säure, in Bildung und Zusammensetzung dem aus Benzaminsäure erhaltenen Product ähnlich:

2 Aeq. Anisaminsäure $C_{32}H_{18}N_2O_{12}$.

Neue Säure

$C_{32}H_{15}N_3O_{12}$.

Der Aether dieser Säure, erhalten durch Einwirkung der salpetrigen auf den Anisaminsäureäther, krystallisirt in schönen gelben Prismen, $C_{32}[H_{13}(C_4H_5)_2]N_3O_{12}$.

Die Toluaminsäure und Cuminaminsäure gaben in alkoholischer Lösung mit NO_3 ähnliche zweibasische Säuren.

2 Aeq. Toluaminsäure

$C_{32}H_{18}N_2O_8$.

Neue Säure (gelbe Nadeln)

$C_{32}H_{15}N_3O_8$.

2 Aeq. Cuminaminsäure

$C_{40}H_{26}N_2O_8$.

Neue Säure (sehr unbeständig, ähnlich

dem Derivat der Benzaminsäure) $C_{40}H_{23}N_3O_8$.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das Verhalten dieser neuen Klasse von organischen Verbindungen gegen Reagentien und besonders gegen Säuren zu untersuchen und unterlasse es desshalb, für jetzt eine allgemeine Theorie über ihre Constitution anzugeben. Einige specielle Gesichtspunkte, unter welchen diese Substanzen betrachtet werden können, möchten die folgenden sein:

Lässt man zu, dass in den beschriebenen Körpern der Stickstoff an die Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff tritt, so könnte man die Substanz, welche vom Phenylamin derivirt, durch folgende Formel darstellen:

Sie würde dann unter den Diamiden mit dem Diamin correspondiren, welches Hofmann durch Einwirkung des Chloroforms auf das Phenylamin erhielt:

Auf ähnliche Weise könnte man das Derivat der Benzaminsäure, entsprechend 2 Molek. Ammoniumoxyd:

als eine Diamidsäure ansehen, welche als das elektronegativste Glied der Reihe des Diammoniums einen ähnlichen Platz einnimmt, wie die das elektropositivste Endglied bildenden zweiatomischen Phosphor- und Stickstoffphosphorbasen, welche Hofmann neuerlich entdeckte.

Eine solche Ansicht erklärte die zweibasische Natur dieser Körper und das Zusammentreten bei ihrer Bildung von 2 Molek. Benzaminsäure mit 1 Aeq. salpetriger Säure.

Diese Versuche sind in den Laboratorien von Kolbe zu Marburg und von Hofmann in London gemacht worden.