Lösungen des Kaliumsalzes gaben mit Lösungen von Chlorbaryum, Bleiacetat und Merkuronitrat weisse, nach dem Trocknen explosive Niederschläge. Durch Zusatz der Lösungen von Chlorammonium, Hydroxylamin- und Methylanilinchlorhydrat scheiden sich feine Nadeln aus; Fuchsinlösung giebt einen voluminösen dunkelrothen Niederschlag.

Die freie *Benzenyldioxytetrazotsäure* ist sehr unbeständig. Zusatz von Mineralsäuren zu einer Lösung des Kaliumsalzes bewirkte zunächst keine Ausscheidung. Die Flüssigkeit wird gelb, beim Erwärmen wieder farblos; dabei entwickeln sich Gase, unter welchen Stickstoff und Stickoxyd nachgewiesen wurden; der Geruch nach Benzonitril tritt auf, ist die Lösung hinreichend concentrirt, so trübt sie sich durch ausgeschiedenes Benzonitril. Diese Erscheinungen traten auch ein, als eine Auflösung des Kaliumsalzes mit einer zur völligen Zersetzung desselben unzureichenden Menge von Schwefelsäure versetzt wurde; durch Aether liefs sich aus dieser Lösung ein Oel ausschütteln, welches seinen Eigenschaften nach Benzonitril war.

Den nachgewiesenen Zersetzungsproducten entspricht die Zersetzungsgleichung :

Dieselbe ist indessen nicht durch quantitative Bestimmungen controlirt.

2) Metanitrobenzenyldioxytetrazotsäure, $\text{mNO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}_4\text{O}_2\text{H}$;
von *Max Neubert* *).

Die Darstellung der Salze dieser Säure geschah entsprechend derjenigen der nicht nitrirten Säure. Ausgangs-

*) Aus dessen Dissertation : „Ueber das m-Nitrobenzenylamidin und die Einwirkung salpetriger Säure auf dasselbe“; Königsberg 1890.

punkt bildet das Metanitrobenzenylamidin, beziehungsweise dessen salzsaures Salz. Es ist nicht nöthig, dieses Salz völlig rein darzustellen; läßt man auf salzsauren Metanitrobenzimidooäther alkoholisches Ammoniak einwirken, so bildet sich theilweise salzsaures Metanitrobenzenylamidin und Alkohol, theilweise freier Metanitrobenzimidooäther und Salmiak. Dampft man die Lösung ein, so zerlegt sich der freie Imidoäther in Alkohol und Metanitrobenzonitril, welches beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser ungelöst bleibt, während Salmiak und salzsaures Metanitrobenzenylamidin in Lösung gehen. Es erwies sich nicht als nöthig, diese beiden erst von einander zu trennen; das Gemisch wurde mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit im Ueberschuß versetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert, bis eine regelmäßige Gasentwicklung eintrat. Nach kurzer Zeit fällt ein Niederschlag aus, welcher meistens aus zwei fein krystallinischen Verbindungen besteht: einer gelben, welche sich vorzugsweise am Boden absetzt, und einer leichteren, oft oben aufschwimmenden weissen. Erstere ist das Metanitrobenzenylamidinsalz, letztere das Kaliumsalz der Metanitrobenzyldioxytetrazotsäure. Das Kaliumsalz bildet sich besonders leicht bei Ueberschuß von Kaliumnitrit; seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser veranlaßt seine Ausscheidung. Die beiden Salze können theilweise durch Schlänmen von einander getrennt werden, vollständiger, indem man das Kaliumsalz in heissem Wasser oder heissem Alkohol auflöst; das Amidinsalz ist in beiden Flüssigkeiten so gut wie unlöslich.

Die freie *Metanitrobenzyldioxytetrazotsäure* ist nicht erhalten worden. Wird eine Lösung ihres Kaliumsalzes mit starken Mineralsäuren versetzt, so zersetzt die frei werdende Säure sich alsbald unter Gasentwicklung und Bildung von Metanitrobenzonitril, welches durch seinen Schmelzpunkt und seine übrigen bekannten Eigenschaften charakterisirt ist.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem metanitrobenzenyldioxytetrazotsaures Blei suspendirt ist, bildet sich Schwefelblei, während sich an der Oberfläche der Flüssigkeit durch Schwefelblei schwarz gefärbte Oeltropfen absetzen. Nach einiger Zeit steigen von diesen Oeltropfen Gasblasen auf; als Endproduct der eingetretenen Zersetzung ist Metanitrobenzonitril constatirt werden.

Salze der Metanitrobenzenyldioxytetrazotsäure.

Kaliumsalz, $m.\text{NO}_2.C_7H_4N_4O_2K$. — Die Gewinnung desselben ist bereits erwähnt. Die Verbrennung des sehr explosiven Salzes muß mit großer Vorsicht geschehen.

1. 0,1141 g gaben 0,1329 CO_2 und 0,0581 H_2O .
2. 0,0797 g „ 17,8 cbcm Stickgas bei $16,5^\circ$ und 765 mm.
3. 0,1101 g „ 26,4 „ „ „ $20,8^\circ$ „ 748 „
4. Eine Kaliumbestimmung ergab 14,4 pC. K.

	Berechnet	Gefunden		
		1.	2.	4.
C	32,1	31,8	—	—
H	1,7	2,7*)	—	—
N	26,8	26,2	26,8	—
K	14,9	14,1	—	—

Das nämliche Kaliumsalz kann aus dem Metanitrobenzenylamidinsalz, welches sich, wie oben bemerkt wurde, meist neben ihm bildet, gewonnen werden. Man rührt letzteres (1 Mol.) mit alkoholischer Kalilauge (1 Mol.) an; das gelbe Salz verwandelt sich dabei in ein weißes, welches durch Waschen mit Alkohol von dem frei gemachten Nitrobenzenylamidin befreit, dann umkrystallisirt wird. In einem so be-

*) Obwohl der gefundene Wasserstoffgehalt mit dem berechneten schlecht übereinstimmt, wurde wegen der explosiven Eigenschaft von einer Wiederholung der Verbrennung abgesehen; die Analyse anderer Salze ergibt die Zusammensetzung der Säure mit Sicherheit.

reiteten Salz wurden 14,6 und 15,1 pC. Kalium gefunden. — Das Metanitrobenzenylamidinsalz setzte sich auch beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit um unter Bildung des Kaliumsalzes; der Farbenwechsel zeigt das Vorschreiten der Umsetzung an.

Metanitrobenzenyldioxytetrazotsaures Kalium ist ein farbloses Salz, welches sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser löst; aus heißen alkoholischen Lösungen krystallisirt das Salz in kleinen verfilzten Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind. In eine Flamme gebracht oder erhitzt, explodirt das Salz mit heftigem Knall; auch durch einen Hammerschlag auf den Amboss oder durch Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wird es zur Explosion gebracht. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Baryumsalz, $(mNO_2.C_7H_4N_4O_2)_2Ba$. — Fällt durch Zusatz von Chlorbaryumlösung aus Lösungen des Kaliumsalzes als weißer, dem Baryumsulfat ähnlicher Niederschlag; löst sich kaum in Wasser oder Alkohol; explodirt beim Erhitzen mit Knall und grüner Flamme.

0,1908 g gaben 0,0759 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23,6	23,4.

Silbersalz, $mNO_2.C_7H_4N_4O_2Ag$. — Voluminöser, schmutzig weißer, sehr lichtempfindlicher Niederschlag; trocken sehr explosiv.

0,1426 g gaben 0,061 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32,7	32,2.

Aus Lösungen des Kaliumsalzes fällt *Bleinitrat* einen weißen, gallertartigen, — *Quecksilbernitrat* einen gelblich weißen, kleisterartigen, — *Eisenchlorid* einen braunen voluminösen Niederschlag.

Ammoniaksalz, $mNO_2.C_7H_5N_4O_2.NH_3$. — Fällt in sehr voluminösen Nadeln bei Zusatz von Chlorammonium zu der

Lösung des Kaliumsalzes. Löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol; verpufft ohne Knall bei circa 152°.

0,1838 g gaben 0,2346 CO₂ und 0,0512 H₂O.

0,1619 g „ 46,5 cbcm Stickgas bei 6,8° und 761 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	35,0	34,8
H	3,3	3,1
N	35,0	34,9.

Hydroxylaminsalz, mNO₂.C₇H₅N₄O₂.NH₃O. — Wird ähnlich wie das Ammoniaksalz dargestellt; krystallisirt ebenfalls in Nadeln; verpufft schwach.

0,1104 g gaben 31,6 cbcm Stickgas bei 17° und 762,5 mm.

	Berechnet	Gefunden
N	32,9	33,3.

Phenylhydrazinsalz, mNO₂.C₇H₅N₄O₂.C₆H₅N₂H₃ + H₂O. — Fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes als schwach gelber, äußerst voluminöser, aus Nadelchen bestehender Niederschlag auf Zusatz von Phenylhydrazinchlorhydrat; schmilzt bei circa 130° unter Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. — Das im Exsiccator getrocknete Salz gab bei der Analyse Werthe, welche der obigen, 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden Formel entsprechen.

0,1785 g gaben 0,2913 CO₂ und 0,0739 H₂O.

0,1625 g „ 37,5 cbcm Stickgas bei 8,2° und 774 mm.

	Berechnet	Gefunden
C	44,7	44,5
H	4,3	4,5
N	28,1	28,3.

Auch die Lösungen der Chlorhydrate von *Anilin* und *Metaphenylendiamin* scheiden aus derjenigen des Kaliumsalzes nadelförmige Krystalle aus.

Metanitrobenzenylamidinsalz, mNO₂.C₇H₅N₄O₂.mNO₂.C₇H₇N₂. — Die Gewinnung dieses Salzes aus einer Lösung von Metanitrobenzenylamidinnitrit ist bereits oben beschrieben. Aus

dem Kaliumsalz kann man es erhalten durch Fällung mit Metanitrobenzenylamidinchlorhydrat.

Das Salz bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; schmilzt und zersetzt sich bei circa 176°. In der Flamme eines Bunsenbrenners verpufft es mit leuchtender, stark rufsender Flamme, aber ohne Knall. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter lebhafter Gasentwicklung; verdünnte Säuren greifen es relativ schwer an; von verdünnter Salzsäure wird es allmählich unter Entwicklung nitroser Dämpfe gelöst; beim Erkalten der Lösung krystallisirt salzsaures Nitrobenzenylamidin aus.

0,2003 g gaben 0,318 CO₂ und 0,063 H₂O.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 29,2 pC. N.

	Berechnet	Gefunden
C	43,3	43,2
H	3,1	3,5
N	28,9	29,2.

Bei einem Versuche, den *Aethylester* der Metanitrobenzenyldioxytetrazotsäure durch Einwirkung von Jodäthyl in alkoholischer Lösung auf das Silbersalz darzustellen, trat bald Umsetzung ein. Aus dem Filtrat vom gebildeten Jodsilber krystallisirten lange glänzende Nadeln, welche vermuthlich der gesuchte Ester waren; sie gaben die Liebermann'sche Reaction, zersetzten sich durch Säuren unter Gasentwicklung. Beim Versuche, den Körper aus Alkohol umzukrystallisiren, zersetzte er sich unter Bildung von Metanitrobenzonitril.

3) Phenäthylenyldioxytetrazotsäure, C₆H₅.CH₂.CN₄O₂H; von *Clemens Lossen* *).

Zur Darstellung der Salze dieser Säure geht man aus von dem Phenäthylenylamidin, beziehungsweise dem Phenylessig-

*) Dieser und die folgenden Abschnitte theilweise nach dessen Dissertation: „Ueber die Einwirkung salpetriger Säure auf Amidine und über Phenyltetrazolsäure“; Königsberg 1890.