Auch die anderen Chloracetone sollen nach Umwandlung in die entsprechenden chlorirten Propylene hinsichtlich ihrer Reactionsfähigkeit gegenüber Natriumalkohollösung untersucht werden.

Herr Apotheker O. Dzimski hat die Bearbeitung des experimentellen Theiles dieser Abhandlung mit ebenso grossem Eifer wie Geschick durchgeführt; ich sage ihm dafür an dieser Stelle besten Dank.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der
Universität Königsberg.

Ueber
Tetrazotsäuren, Oxy- und Dioxytetrazotsäuren;
von *W. Lossen*.

[Zweite Abhandlung¹⁾.]

(Eingelaufen am 2. August 1897.)

Die Untersuchung dieser drei Klassen von Säuren ist fortgesetzt worden durch die Darstellung neuer ihnen angehörender Verbindungen, sowie durch eingehendere Bearbeitung der letzteren wie auch der bereits früher beschriebenen. Meinen Schülern, welche bei weitem den grössten Theil der erforderlichen Arbeiten unter meiner Leitung ausgeführt haben, spreche ich meinen aufrichtigen Dank für ihre Unterstützung aus.

I. Kapitel.

Dioxytetrazotsäuren.

Die Untersuchung mehrerer Dioxytetrazotsäuren ergab, abgesehen von Einzelbeobachtungen, hauptsächlich folgende Resultate:

¹⁾ Die erste Abhandlung steht in diesen Annalen **263**, 73.

1) Eisenchlorid ist ein ausgezeichnetes Mittel zum Nachweis mancher Dioxytetrazotsäuren, so der Benzenyl- und Paratolenyldioxytetrazotsäure; die bei diesen eingehend beschriebene Reaction — Rothfärbung und Bildung in Aether löslicher Eisenverbindungen — ist bei einzelnen anderen Dioxytetrazotsäuren nicht beobachtet worden.

2) Lossen und Mierau²⁾ haben aus den qualitativ nachgewiesenen Zersetzungsproducten der freien Benzenyldioxytetrazotsäure geschlossen, dass die Zersetzung im wesentlichen der Gleichung

entspricht. Die quantitative Bestimmung der Zersetzungsproducte spricht für die Richtigkeit ihrer Annahme.

3) Entsprechend dieser Zersetzung der freien Säure zersetzen sich manche Salze derselben mit schwachen Basen; die Dioxytetrazotsäure zersetzt sich für sich, die frei werdende salpetrige Säure wirkt auf die Base ein, führt z. B. Anilin in Phenol, Paratoluidin in Kresol über.

4) Eine andere, glatte Zersetzung erfahren die Salze verschiedener Dioxytetrazotsäuren mit starken Basen, wenn ihre Lösungen erhitzt werden: Benzenyldioxytetrazotsaures Kalium zerfällt nach der Gleichung

Die entsprechende Zersetzung ist für die Kalium- und Ammoniumsalze verschiedener Dioxytetrazotsäuren nachgewiesen.

5) Der Eintritt der beiden erwähnten Zersetzungen ist nicht allein von den Umständen, sondern auch von der Natur der zersetzten Dioxytetrazotsäure abhängig. Auch bei der Zersetzung der freien Benzenyldioxytetrazotsäure tritt etwas Benzoösäure auf; anscheinend weil ein Theil derselben nach der unter Nr. 4 gegebenen Gleichung zerfällt. Umgekehrt zerfällt das glyoxenyldioxytetrazotsaure Kalium zunächst entsprechend der unter Nr. 2 gegebenen Gleichung.

²⁾ Diese Annalen **263**, 76.

6) Von besonderem Interesse sind bei der Benzenyl- und Paratolenyldioxytetrazotsäure nachgewiesene Reactionen, durch welche dieselben in die Amidine, aus denen sie durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen, zurückverwandelt werden. Die Benzenyldioxytetrazotsäure geht bei nur kurze Zeit dauernder Einwirkung von Salzsäure und schnell darauf folgendem Zusatz von Ammoniak in benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin über. Bei der Beschreibung des Versuches ist die Hypothese entwickelt, dass der Vorgang folgenden Gleichungen entsprechen kann:

Für die Paratolenyldioxytetrazotsäure sind Rückverwandlungen in Paratolenylamidin nachgewiesen, bei welchen eine Einwirkung von Ammoniak nicht nothwendig ist.

7) Die Untersuchung der Paratolenyldioxytetrazotsäure hat zur Auffindung einer mit paratolenyldioxytetrazotsaurem Paratolenylamidin isomeren Verbindung geführt, welche unter dem Namen „Rubamidid“ beschrieben ist.

8) Verschiedene Versuche, die Dioxytetrazotsäuren durch sogenannte Kuppelung in Farbstoffe zu verwandeln, waren erfolglos. Zur Verwendung kamen β -Naphtol, Resorcin und R-Salz, sowohl in alkalischer als in saurer Lösung.

Trotz des Misslingens dieser Versuche ist die früher für die Dioxytetrazotsäuren aufgestellte Formel

nicht durch eine andere ersetzt worden, obwohl zuzugeben ist, dass die Säuren sich auch gegen Aminbasen, wie z. B. Anilin, nicht so verhalten wie andere Diazoverbindungen; diese geben

bekanntlich Diazoamidoverbindungen, während die Dioxytetrazotsäuren einfach Anilin addiren, wie andere Säuren.

Dieses abweichende Verhalten kann wohl seine Erklärung finden in der grossen Anhäufung von Stickstoffatomen in dem Reste

mit welcher auch der stark saure Charakter der Dioxytetrazotsäuren zusammenhängen wird.

Im Allgemeinen scheint nun die obige Formel mit Bildung und Zersetzung der Säuren — auch mit der unter Nr. 4 erwähnten — hinreichend gut übereinzustimmen. Diese kann so erklärt werden, dass zunächst unter Wasseraufnahme Rückbildung von salpetriger Säure stattfindet:

Dann wird NH gegen O ausgetauscht:

schliesslich erfolgt die Bildung der Carbonsäure nach der Gleichung:

Im Allgemeinen ist der Rest $\text{—N}_4\text{O}_2\text{H}$ der Dioxytetrazotsäuren sehr unbeständig; weder die Darstellung eines Esters, noch Bromirung, noch Nitrirung einer solchen Säure gelang bis jetzt.

1. Benzenyldioxytetrazotsäure; von *Max Groneberg*³⁾.

Salze der Säure.

Lossen und Micrau⁴⁾ haben die Salze dieser Säure mit Benzenylamidin, Kalium und Silber beschrieben.

³⁾ „Ueber Benzenyldioxytetrazotsäure“; Dissertation, Königsberg 1896.

⁴⁾ Diese Annalen **263**, 81.

Das *Benzenylamidinsalz* kann aus heissem Alkohol und Wasser umkrystallisirt werden. Es löst sich in circa 50 Theilen kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in regelmässig ausgebildeten, quadratischen Blättchen, deren gelbliche Färbung dem Salze eigenthümlich zu sein scheint. Aus heissem Wasser wird es in langen, prismatischen Krystallen erhalten. Seine Schwerlöslichkeit und sein charakteristisches Aussehen machen das Salz geeignet zur Erkennung der Benzenyldioxytetrazotsäure, da es sich ausscheidet, wenn zu einer selbst recht verdünnten Lösung eines benzenyldioxytetrazotsauren Salzes die eines leicht löslichen Benzenylamidinsalzes gesetzt wird. Nach Lossen und Mierau verpufft es im Schmelzröhrchen bei 178°; bei langsamem Erhitzen kann die Verpuffung schon bei 171° eintreten.

Benzenyldioxytetrazotsaures Kalium scheint ebenfalls auch in reinem Zustande gelb gefärbt zu sein. Auch nach sehr häufigem Umkrystallisiren wurden Krystalle erhalten, welche trocken manchmal hellgelb waren und trotzdem wieder stärker gelb gefärbte Lösungen gaben. Das in den Lösungen ausgeschiedene Salz sieht oft ganz farblos aus, so lange es sich in der überstehenden Lösung befindet, erscheint jedoch wieder bald weniger, bald mehr intensiv gelb, sobald es aus den Lösungen herausgenommen wird. Beim Erhitzen des Salzes mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser kann es explodiren. Ebenso kam Verpuffung des Salzes vor, als man das auf einer Glasschale eingedunstete, mit Alkohol übergossene Salz mit einem Porzellanspatel abzuschaben versuchte; dabei fing der Alkohol Feuer.

Durch Kochen mit Wasser wird es in Stickstoff und benzoësaures Kalium zersetzt:

9,4 ccm Lösung, enthaltend 0,648 g Kaliumsalz, wurden in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kölbchen im kochenden Wasserbade erhitzt. Es trat langsam Gasentwicklung ein; nach zehn Stunden hatten sich 120 ccm Gas entwickelt, welches

sich wie Stickstoff verhielt; der Gesamtstickstoffgehalt des Salzes musste 134 ccm betragen. Die Lösung blieb klar und neutral und schied auf Zusatz von Salzsäure Benzoësäure ab; mit salzsaurem Benzenylamidin gab dieselbe noch einen ganz geringen Niederschlag vom benzenyldioxytetrazotsaurem Benzenylamidin, herrührend von einer kleinen Menge unzersetzter Dioxytetrazotsäure.

Die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung des Salzes enthält ungefähr 7 pC. Salz. Sie schmeckt süß.

Benzenyldioxytetrazotsaures Ammoniak, $C_7H_6N_4O_2 \cdot NH_3$, fällt durch überschüssigen Salmiak aus einer Auflösung des Kaliumsalzes aus; da es aber in reinem Wasser leicht löslich ist, wird es besser durch Umsetzung von Chlorammonium mit dem Silbersalze erhalten. Das so dargestellte Salz wurde analysirt.

0,215 g gaben 0,338 CO_2 und 0,095 H_2O .

0,159 g „ 46,8 ccm Stickgas bei 8° und 771 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	43,1	42,9
H	4,6	4,9
N	35,9	36,1

Das Salz krystallisirt in farblosen, langen Prismen; ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und verpufft im Röhrchen bei 137°.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfällt es in benzoësaures Ammoniak und Stickstoff:

1 g, mit 10 ccm Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt, gab in 12 Stunden 220 ccm Gas, während die Gleichung 230 ccm verlangt. Nach dem Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade blieben 0,6 g einer weissen Krystallmasse, welche in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Aether wieder ausgefällt wurde. Die abgeschiedene farblose Verbindung erwies sich durch ihr Verhalten und ihren Stickstoffgehalt als saures benzoësaures Ammoniak.

0,199 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 20° und 742 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$2\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2, \text{NH}_3$	
N	5,4	5,7

Benzenyldioxytetrazotsaures Hydrazin, $2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$.

Dieses in kaltem Wasser schwer lösliche Salz scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des Kaliumsalzes mit einer solchen von Hydrazinsulfat als krystallinischer Niederschlag aus; die Krystalle erscheinen, mit dem Mikroskope betrachtet, als gestreckte, flache, sechseckige Tafeln. Die Kaliumsalzlösung wird am besten auf 0° abgekühlt, die Lösung des Hydrazinsalzes ebenfalls nicht warm verwendet. 3 g Kaliumsalz und 1 g Hydrazinsulfat gaben einen Niederschlag, welcher nach dem Waschen mit wenig Wasser, Alkohol und Aether getrocknet 2,2 g wog.

0,212 g gaben 0,336 CO_2 und 0,084 H_2O .

0,1585 g „ 47,6 ccm Stickgas bei 10° und 766 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	43,3	43,2
H	4,1	4,4
N	36,1	36,2

Das Salz verpufft heftig schon bei 60° und auch beim Zerreiben im Mörser. Beim Versuche, die Verpuffungstemperatur durch Erhitzen im Schmelzröhrchen im Schwefelsäurebade zu bestimmen, trat trotz der sehr geringen zur Verwendung kommenden Menge eine so heftige Explosion ein, dass das als Schwefelsäurebad dienende Glaskölbchen sammt dem Thermometer zertrümmert wurde.

Das Salz ist unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser; beim Erhitzen mit den beiden letzten Lösungsmitteln wird es zersetzt.

Die Zersetzung mit Alkohol wurde genauer verfolgt. 1,05 g Hydrazinsalz wurden mit 20 ccm 99 procentigem Alkohol im Wasserbade erwärmt, schon bei 35° trat lebhafte Gasentwicklung ein, welche anhielt, bis die letzten Krystalle gelöst waren. Das Gas war frei von Stickoxyd, unterhielt nicht die Verbrennung,

verringerte beim Stehen über Wasser sein Volumen nicht merklich; es war darnach entweder ausschliesslich oder jedenfalls der Hauptmenge nach Stickstoff. Aus 1,05 g Hydrazinsalz wurden 127 ccm — bei 15° und 770 mm Druck — erhalten, entsprechend 14,3 pC. Stickstoff. Bei einem zweiten Versuche gaben 1,76 g 224 ccm Gas — bei 16° und 770 mm Druck — entsprechend 15,0 pC. Das Hydrazinsalz enthält 36,1 pC. Stickstoff, demnach sind etwa $\frac{2}{5}$ vom Stickstoffgehalte desselben (= 14,4 pC.) entwickelt worden.

Die nach Beendigung der Gasentwicklung erhaltene gelbe Lösung reagierte neutral, schied beim Erkalten nichts ab, hinterliess beim Eindampfen bei gelinder Temperatur eine gelblich-rothe Krystallmasse, welche nach Benzonitril roch; durch Behandeln mit Aether wurde letzteres entfernt zugleich mit einem rothen Körper, der nur in sehr geringer, zur weiteren Untersuchung nicht ausreichender Menge erhalten wurde. Der ungelöste Rückstand wog kaum halb so viel, als das angewandte Hydrazinsalz. Aus seiner Lösung in heissem Alkohol krystallisierten zunächst gelbliche, bei 108° verpuffende Nadeln aus, deren Zusammensetzung auffallender Weise mit derjenigen des angewandten Hydrazinsalzes übereinstimmte.

Die folgenden Analysen sind mit Material von drei verschiedenen Bereitungen gemacht und zwar jedesmal mit den zuerst anschliessenden Krystallisationen.

- I. 0,175 g gaben 0,2795 CO₂ und 0,071 H₂O.
 0,118 g „ 37,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 763 mm Druck.
 II. 0,179 g „ 0,284 CO₂ und 0,072 H₂O.
 0,13 g „ 40,6 ccm Stickgas bei 18° und 770 mm Druck.
 III. 0,162 g „ 0,2555 CO₂ und 0,065 H₂O.

	Berechnet für 2 C ₇ H ₆ N ₄ O ₂ ·N ₂ H ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	43,3	43,6	43,3	43,0
H	4,1	4,5	4,5	4,5
N	36,1	36,5	36,6	—

Trotz seiner mit dem Hydrazinsalze übereinstimmenden Zusammensetzung ist der Körper aber weder dieses Salz noch

eine mit demselben isomere Verbindung, sondern ein Gemisch, in welchem benzenyldioxytetrazotsaures Ammoniak vorwaltet. Durch Analysen kann das freilich nicht bewiesen werden, da die Zusammensetzung des Ammoniaksalzes nur wenig von derjenigen des Hydrazinsalzes abweicht.

	Berechnet für	
	Ammoniaksalz	Hydrazinsalz
C	43,1	43,3
H	4,6	4,1
N	35,9	36,1

Lag ein Gemisch von Ammoniak- und Hydrazinsalz vor, so musste ersteres bei fractionirter Krystallisation in den leichter löslichen Antheilen enthalten sein; ein solcher zeigte in der That einen höheren Wasserstoffgehalt:

0,215 g gaben 0,338 CO₂ und 0,101 H₂O, entsprechend 42,9 pC. C und 5,2 pC. H.

0,140 g gaben 44,4 cem Stickgas bei 22,5° und 764 mm Druck, entsprechend 36,0 pC. N.

Die Untersuchung der durch fractionirte Krystallisation erhaltenen einzelnen Antheile ergab Folgendes: In allen Antheilen konnte sowohl Ammoniak (durch Uebergiessen mit Natronlauge und Fällung als Platinsalmiak), als Benzenyldioxytetrazotsäure nachgewiesen werden. Die am leichtesten löslichen Antheile enthielten kein Hydrazin; in den zuerst anschliessenden war Hydrazin sowohl durch die Reduction von Quecksilberchlorid, als durch die Bildung von Benzalazin bei Behandlung mit Benzaldehyd⁵⁾ nachzuweisen, sie enthielten daneben auch Ammoniak.

Die Löslichkeit des nicht in Fractionen zerlegten Umsetzungsproductes lag zwischen derjenigen des Hydrazin- und derjenigen des Ammoniaksalzes. Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde ein Ueberschuss der zu untersuchenden Verbindung

⁵⁾ Beobachtet wurde, dass die Fällung durch Benzaldehyd erst eintrat, nachdem die Benzenyldioxytetrazotsäure durch Fällung mit Benzenylamidin entfernt war.

mit einer bekannten Menge des Lösungsmittels behandelt, und der ungelöste Theil zurückgewogen; die Bestimmungen sind deshalb vielleicht nicht absolut genau, aber wohl unter einander vergleichbar.

Es lösten sich in	100 Theilen		
	Wasser	Alkohol	
Hydrazinsalz	1,1	0,8	Theile
Ammoniaksalz	8,0	9,5	„
Umwandlungsproduct	5,0	6,3	„

Die angeführten Beobachtungen sprechen dafür, dass ein Gemisch von Hydrazin- und Ammoniaksalz vorlag. Es mag aber erwähnt werden, dass die zuerst krystallisirenden, am meisten Hydrazin enthaltenden Antheile sich doch von dem reinen benzenyldioxytetrazotsauren Hydrazin unterschieden. Sie sahen anders aus und verpufften erst bei höherer Temperatur; beides kann durch Beimengung von Ammoniaksalz bedingt gewesen sein. Die ersten Antheile waren aber auch gelb, obwohl sowohl das Ammoniak-, als das Hydrazinsalz in reinem Zustande farblos sind. Endlich gelang es nicht, bei nochmaligem Kochen dieser Antheile mit Alkohol eine Gasentwicklung zu beobachten.

Die Bildung des Ammoniaksalzes aus dem Hydrazinsalz erklärt sich wohl hinreichend durch die Annahme, dass ein Theil des Hydrazins zerfällt in Stickstoff und Wasserstoff; letzterer reducirt einen anderen Theil des Hydrazins zu Ammoniak. Die Menge des gebildeten Ammoniaks reicht aber nicht aus, um die vorhandene Benzenyldioxytetrazotsäure zu sättigen; der frei werdende Theil derselben zersetzt sich unter Bildung von Benzonitril, welches unter den Zersetzungsproducten nachgewiesen wurde.

Neben den erwähnten Zersetzungsproducten des Hydrazinsalzes wurden regelmässig bei einzelnen Versuchen noch andere beobachtet, so der oben erwähnte rothe Körper. Bei einer Zersetzung wurde als Nebenproduct *benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin* erhalten, welches sich durch seine Unlöslichkeit in Wasser abscheiden liess und in den charakteristi-

schen, vierseitigen, bei 170° verpuffenden Tafelchen krystallisirt erhalten wurde.

0,126 g gaben 0,259 CO₂ und 0,057 H₂O.

0,0495 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₆ N ₄ O ₂ ·C ₇ H ₈ N ₂	Gefunden
C	56,4	56,1
H	4,7	5,0
N	28,2	28,2

Aus 10 g Hydrazinsalz wurden 0,4 g Benzenylamidinsalz erhalten. Aus weiter unten mitgetheilten Beobachtungen geht hervor, dass dieses Salz sich auch unter anderen Bedingungen aus Benzenyldioxytetrazotsäure bilden kann.

Benzenyldioxytetrazotsäures Anilin, C₇H₆N₄O₂·C₆H₇N, fällt als gelblich-weisses Pulver, wenn Lösungen von Anilinchlorhydrat und benzenyldioxytetrazotsäurem Kalium mit einander vermischt werden. Es löst sich nicht in Aether, sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weissen Nadeln und verpufft bei 93° unter starker Rauchbildung.

0,2575 g gaben 0,55 CO₂ und 0,118 H₂O.

0,2055 g „ 45,6 ccm Stickgas bei 16,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	57,6	58,2
H	4,8	5,1
N	25,8	25,6

Beim *Kochen des Salzes mit Wasser* tritt Gasentwicklung, Bildung von Benzonitril und Phenol ein, während sich ein schwarzer, theerartiger Körper abscheidet. 30 g Salz wurden mit circa 200 g Wasser erhitzt und die unter Gasentwicklung getriebene Flüssigkeit der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wurde zunächst mit Kalilauge versetzt und ausgeäthert; der abgehobene Aether hinterliess beim Verdunsten circa 6,5 g Benzonitril. Darauf wurde die alkalisch gemachte Lösung wieder angesäuert und nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers blieben 6 g Phenol,

erkennbar am charakteristischen Geruch und der Färbung mit Eisenchlorid.

0,237 g gaben 0,663 CO₂ und 0,14 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₆ O	Gefunden
C	76,6	76,3
H	6,4	6,6

Die durch Wasserdampfdestillation von Benzonitril und Phenol befreite Lösung war klar geworden und hatte am Boden eine schwarze, glänzende, pechartige Substanz abgesetzt, welche sich nicht in Wasser, Säuren und Alkalien, kaum in Alkohol löste. Benzol löste sie leicht auf; Zusatz von Petroläther schied sie aus der Lösung als braunes, amorphes Pulver ab. Die sehr schwer verbrennbare Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel C₂₂H₁₇N₃O stimmen.

I. 0,256 g gaben 0,732 CO₂ und 0,126 H₂O.

0,2535 g „ 27,4 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

II. 0,3295 g, von einer erneuten Darstellung, gaben 0,9355 CO₂ und 0,1525 H₂O.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	77,8	78,0	77,4
H	5,0	5,5	5,1
N	12,4	12,3	—

Da die Zusammensetzung weit abliegt von derjenigen der Dioxytetrazotsäure, wurden mit dieser Substanz, deren Einheitlichkeit nicht behauptet werden soll, weitere Versuche nicht gemacht.

Die Bildung der Hauptzersetzungsproducte erklärt sich einfach: Die Benzenyldioxytetrazotsäure zerfällt in Benzonitril, Stickstoff und salpetrige Säure; letztere verwandelt das Anilin in Phenol:

Benzenyldioxytetrazotsaures Paratoluidin, C₇H₆N₄O₂ · C₇H₉N, wurde dem Anilinsalz entsprechend dargestellt und als weisses, bei 105° verpuffendes Pulver erhalten; es ist fast unlöslich in

Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, aus welchem es in farblosen Nadeln krystallisirt.

0,274 g gaben 0,589 CO_2 und 0,135 H_2O .

0,243 g „ 52,1 ccm Stickgas bei 16,5° und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	58,9	58,6
H	5,3	5,5
N	24,6	24,8

Beim Kochen mit Wasser wurde das Salz, entsprechend dem Anilinsalz, hauptsächlich in Benzonitril, Parakresol und Stickstoff zersetzt. In geringer Menge entstand daneben eine schwarze, theerartige Substanz, welche in ihrer Zusammensetzung der aus dem Anilinsalz erhaltenen nahe kam; gefunden wurden in derselben 78 pC. C, 6,4 pC. H, 10,5 pC. N.

Einwirkung von Benzenyldioxytetrazotsäure auf Dimethylanilin.

Vermischte Lösungen äquivalenter Mengen von dioxytetrazot-saurem Kalium und schwefelsaurem Dimethylanilin scheiden in der Kälte nichts aus; sie reagiren sauer, wohl deshalb, weil Dimethylanilinsalz an sich sauer reagirt. Eine Lösung von 10 g Kaliumsalz, gelöst in 126 g Wasser, und 5,5 g Dimethylanilin, gelöst in 46 ccm Normalschwefelsäure, färbte sich beim Kochen intensiv grün unter Entwicklung von Gas und Abscheidung einer braunen, theerartigen Substanz. Als die grün gewordene Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde, ging ein ölig getrübbtes, nach Benzonitril und Dimethylanilin riechendes Destillat über. Dem angesäuerten Destillat entzog Aether beim Ausschütteln circa 3 g Benzonitril.

0,2725 g gaben 0,812 CO_2 und 0,124 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	Gefunden
C	81,6	81,3
H	4,9	5,1

Die vom Benzonitril befreite Lösung wurde alkalisch gemacht und abermals mit Aether ausgeschüttelt, welcher ihr nun 2 g Dimethylanilin entzog.

0,264 g gaben 0,766 CO₂ und 0,218 H₂O.

	Berechnet für C ₆ H ₅ N(CH ₃) ₂	Gefunden
C	79,3	79,1
H	9,1	9,2

Die bei der Destillation mit Wasserdampf nicht über-
gegangene Flüssigkeit roch nur noch schwach nach Benzonitril
und Dimethylanilin und hatte 2,3 g einer dunkeln, pechartigen,
am Boden des Gefässes klebenden Substanz ausgeschieden.
Die überstehende klare Flüssigkeit wurde von derselben ab-
gegossen und ausgeäthert; in den Aether ging eine intensiv
rothe Substanz über, deren Gewicht aber nur 0,1 g betrug.
Die ausgeätherte grünlichbraune Flüssigkeit wurde auf dem
Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Alkohol aus-
gekocht; ungelöst blieben 3,6 g Kaliumsulfat (berechnet
4 g), beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieben
0,6 g einer dunkeln, amorphen Substanz, welche nicht weiter
untersucht wurde.

Die oben erwähnte, 2,3 g betragende, dunkle Ausscheidung
war basischer Natur. Sie löste sich nicht in Wasser, wohl
aber in Salzsäure; auf Zusatz von Natronlauge fiel eine braune,
flockige Masse aus. Das Filtrat von derselben war purpurroth;
beim Ausschütteln mit Aether ging die rothe Substanz in den
Aether über. Die ätherische Lösung wurde durch Zusatz von
Salzsäure grün, hinterliess aber beim Verdunsten nur einen
minimalen Rückstand.

Die durch Natronlauge gefällte, braune Masse wurde nach
dem Auswaschen auf dem Filter in den Trockenschrank ge-
bracht; nachdem das anhaftende Wasser verdampft war, zerfloss
sie dort zu einem dunkeln, braunen Theer, der im Exsiccator
wieder hart und bröcklig wurde. Die Substanz löste sich in
Chloroform und konnte durch Zusatz von Petroläther aus dieser
Lösung wieder ausgefällt werden. Einleiten von Salzsäure in
die chloroformische Lösung schied eine schmierige, rothbraune
Masse ab, die in Wasser löslich war. Weder die Auflösungen

der freien Base in Chloroform, noch diejenigen des Chlorhydrats in Wasser konnten durch Behandlung mit Thierkohle entfärbt werden; deshalb wurde die aus Chloroformlösung durch Petroläther niedergeschlagene, freilich noch dunkel gefärbte Base der Analyse unterworfen, deren Ergebniss sich mit der Formel $C_{24}H_{32}N_4O$ in Einklang bringen lässt.

0,209 g gaben 0,558 CO_2 und 0,167 H_2O .

0,151 g „ 18,4 ccm Stickgas bei 764 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	73,5	72,8
H	8,2	8,9
N	14,3	14,6

Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung kann entstehen, wenn drei Moleküle Dimethylanilin zu einem Molekül, $C_{24}H_{33}N_3$, zusammentreten und in dieser Verbindung ein Atom Wasserstoff durch NO ersetzt wird:

Dass diese Substanz eine einheitliche Verbindung ist, soll natürlich nicht behauptet werden.

Der Hauptverlauf der Zersetzung des zunächst wohl gebildeten benzenyldioxytetrazotsauren Dimethylanilins ist aus den erhaltenen Zersetzungsproducten ersichtlich. Die Säure zerfällt wieder in gewöhnlicher Weise; die erhaltenen 3 g Benzonitril betragen 62,5 pC. der aus 10 g Kaliumsalz theoretisch zu erhaltenden Menge. Das Dimethylanilin wird theils unverändert abgeschieden, theils durch die Wirkung der salpetrigen Säure verändert; 75 pC. der angewandten 5,5 g Dimethylanilin sind theils unverändert, theils in Form der amorphen, basischen Substanz nachgewiesen.

Benzenyldioxytetrazotsaures Phenylhydrazin,

entsteht als weiss-gelblicher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium und salzsaurem Phenylhydrazin in

äquivalenten Mengen. Es löst sich in Alkohol, krystallisirt aus demselben in Nadeln und verpufft bei 90° . Beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder in geschlossenem Gefässe tritt Braunfärbung und Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen mit Wasser; hier unter Benzonitrilbildung.

Analysirt wurde ein nach der Darstellung einen Tag lang im Exsiccator getrocknetes Präparat. Bei der Stickstoffbestimmung musste die zur Vertreibung der Luft dienende Kohlensäure im Kipp'schen Apparate entwickelt werden, da im Verbrennungsröhre selbst durch Erhitzen von Magnesit entwickelte, heisse Kohlensäure die Substanz zersetzt.

0,264 g gaben 0,522 CO_2 und 0,122 H_2O .

0,162 g „ 41,4 cem Stickgas bei $18,5^{\circ}$ und 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	54,5	53,9
H	4,9	5,1
N	29,4	29,4

Eisenchlorid ist ein sehr charakteristisches Reagens auf Benzenyldioxytetrazotsäure. Vermischt man Lösungen des Kaliumsalzes dieser Säure mit neutralen Eisenchloridlösungen, so entsteht sofort ein dunkel-violettbrauner Niederschlag, der sich in Aether beim Durchschütteln löst und denselben ganz dunkel-rothbraun färbt.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine in der Kälte annähernd gesättigte Lösung des Kaliumsalzes angewandt, zu welcher etwas mehr als das gleiche Volumen Eisenchloridlösung gegeben werden musste, wenn auf drei Moleküle $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\text{K}$ ein Molekül FeCl_3 kommen sollte; diese äquivalenten Verhältnisse wurden angewandt.

Schüttelt man sofort nach der Fällung mit etwa dem $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen Aether durch, so färbt der Aether sich in der angegebenen Weise, während die unterstehende, wässrige Lösung beinahe farblos wird. Trennt man nun beide Lösungen und schüttelt die wässrige Lösung aufs neue mit Aether durch, so färbt der letztere sich wieder ganz intensiv dunkelroth, wenn auch weniger stark als bei der ersten Ausschüttelung;

man hat den Eindruck, dass ein in der wässrigen Lösung farblos-er Körper in den Aether übergeht mit der intensiven Färbung. Das wiederholt sich noch mehrmals, die Färbung wird stets blasser, ist aber immer noch sehr auffallend gegenüber der Farblosigkeit der darunter stehenden Lösung.

Alle diese ätherischen Lösungen sind sehr unbeständig. Die Farbe derselben verblasst mehr oder minder schnell und vollständig, mögen sie mit der ursprünglichen Lösung in Berührung bleiben oder von derselben getrennt werden.

Eine erste Ausschüttelung, welche den gefallen- en Niederschlag aufgenommen hatte, wurde sofort getrennt, filtrirt, um sicher zu sein, dass sie klar sei und in geschlossenem Gefässe sich selbst überlassen. Nach einigen Tagen hatte sich am Boden ein rostbraunes, in Wasser lösliches Pulver abgesetzt. Der darüber stehende Aether war farblos und hinterliess beim Verdunsten einen Rückstand, welcher nach oberflächlicher Prüfung Benzoësäure sein konnte.

Filtrirt man den aus Eisenchlorid und Kaliumsalzlösung entstehenden Niederschlag sofort ab, so ist das Filtrat schwach gefärbt, etwa wie eine basische Eisenoxysalzlösung in sehr grosser Verdünnung. Wird dasselbe sich überlassen, so trübt es sich allmählich unter Ausscheidung weniger rothbrauner Flocken. Wird es aber sofort mit Aether ausgeschüttelt, so färbt dieser sich wieder ganz intensiv dunkelbraunroth, etwa ebenso wie in Berührung mit der Lösung, in welcher noch der zuerst ausgefallene Niederschlag enthalten ist. Der abfiltrirte Niederschlag ändert beim Auswaschen bald seine Farbe, er wird rostbraun; tüchtig gewaschen löst er sich in Aether nicht mehr vollständig, auch mit minder intensiver Farbe.

Werden die intensiv gefärbten, ätherischen Lösungen verdunstet, so bleiben dunkle Rückstände, die zum grössten Theile in Aether nicht mehr löslich sind.

Bleibt die ursprüngliche Fällung in der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden ist, so verändert sie sich bald; die Lösung riecht nach Nitril, der Niederschlag wird rostfarben.

Abfiltrirte und getrocknete Niederschläge verpuffen schwach beim Erhitzen; aus den abfiltrirten Niederschlägen lässt sich durch Kalilauge dioxytetrazotsaures Kalium ausziehen. Der Eisengehalt war wechselnd.

Einstweilen hat diese Reaction ihren qualitativen Werth darin, dass mit derselben sehr geringe Mengen von Benzenyldioxytetrazotsäure nachweisbar sind, sobald man beachtet, dass die Färbung der Aetherlösung sofort nach der Fällung beobachtet werden muss.

Chloroform und Benzol verhalten sich dem Aether ähnlich. Amylalkohol giebt eine mehr gelbstichige Färbung.

Zersetzungen der Benzenyldioxytetrazotsäure.

Wiederholte *Versuche*, das *Metallatom eines benzenyldioxytetrazotsauren Salzes durch Methyl oder Benzoyl zu ersetzen*, waren ohne Erfolg.

Bei Behandlung des Silbersalzes mit einem geringen Ueberschusse von *Jodmethyl* in ätherischer Lösung erfolgte bei Zimmertemperatur ziemlich schnell Umsetzung unter Bildung von Jodsilber. Die abfiltrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten eine Flüssigkeit (2,3 g aus 4 g Silbersalz), welche nach Benzonitril roch und über Schwefelsäure im Exsiccator zum Theil fest, bei gelindem Erwärmen aber wieder flüssig wurde.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen stimmen zu der Formel $C_{16}H_{19}N_3O_2$.

- I. 0,2355 g gaben 0,581 CO_2 und 0,143 H_2O .
 0,254 g „ 31,7 ccm Stickgas bei $11,5^{\circ}$ und 769 mm Druck.
 II. 0,326 g, von einer zweiten Darstellung, gaben 41,6 ccm Stickgas bei $10,5^{\circ}$ und 766 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67,4	67,3	—
H	6,7	6,7	—
N	14,7	15,0	15,4

Verdoppelt man die Formel des erwarteten Methylesters
 — $C_7H_5N_4O_2 \cdot CH_3$ —, so erhält man den Ausdruck $C_{16}H_{16}N_8O_4$;

die Zusammensetzung des erhaltenen Productes, welches ein Gemenge sein kann, weicht von dieser Formel so weit ab, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde. Neubert⁶⁾ erhielt bei dem vergeblichen Versuche, den Aethylester der m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure darzustellen, ebenfalls ein sehr zersetzliches Product.

Bei Einwirkung von *Chlorbenzoyl* auf das Kalium- oder Silbersalz der Säure wurden ebenfalls nur Zersetzungsproducte derselben erhalten, aus welchen sich Benzonitril und Benzoëssäure abscheiden liessen.

Vergeblich waren unter verschiedenen Bedingungen angestellte *Versuche, bromirte oder nitrirte Derivate der Dioxytetrazotsäure* zu erhalten. Trat Einwirkung ein, so führte dieselbe zu tief gehender Spaltung. Erwähnt mag werden, dass das Kaliumsalz bei Berührung mit concentrirter Salpetersäure explodiren kann.

Die zuletzt erwähnten Versuche beweisen, ebenso wie die im vorangehenden Abschnitte geschilderte Unbeständigkeit der dioxytetrazotsäuren Salze, welche schwache Basen enthalten, dass der in der Säure mit C_6H_5C- verbundene Atomcomplex $-N_4O_2H$ sehr zum Zerfall neigt. Einigermassen beständig sind nur die Salze starker Basen.

Lösungen der freien Benzenyldioxytetrazotsäure.

Lossen und Mierau haben bereits die Unbeständigkeit der freien Benzenyldioxytetrazotsäure hervorgehoben. So gross dieselbe ist, so gelingt es doch, die Säure in Auflösung je nach den Umständen etwas länger oder kürzer unzersetzt zu erhalten. Man kann dieselbe aus ihrem Kaliumsalz durch Mineralsäuren frei machen und der erhaltenen Lösung durch Ausschütteln mit geeigneten Flüssigkeiten entziehen.

Eine 1 g Kaliumsalz enthaltende, auf 0° abgekühlte Lösung wurde mit 4,6 ccm n-Schwefelsäure (äquivalente Mengen), die ebenfalls auf 0° abgekühlt war, vermischt und dann drei

⁶⁾ Diese Annalen **263**, 92.

Mal nach einander mit je 9 ccm *Aether* ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit etwas Wasser durchgeschüttelt, mit Phenolphthaleïn versetzt und mit $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge titirt; verbraucht wurden 3,1 ccm. Das Ausschütteln mit Aether wurde fortgesetzt; für drei weitere Ausschüttelungen wurden verbraucht 0,6; 0,5; 0,3; für vier weitere je 0,2, zusammen 0,8 ccm $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge. Im Ganzen sättigte demnach die ausgeätherte Säure 5,3 ccm $\frac{1}{2}$ n-Natronlauge, das ist mehr als die Hälfte der Menge, welche durch die in Freiheit gesetzte Dioxytetrazotsäure hätte neutralisirt werden können. Die mit Natronlauge gesättigte Lösung gab mit salzsaurem Benzenylamidin einen reichlichen Niederschlag von benzenyldioxytetrazotsaurem Benzenylamidin; das beweist sicher, dass Benzenyldioxytetrazotsäure in den Aether übergegangen war.

Noch besser als durch Aether wird die frei gemachte Dioxytetrazotsäure der Lösung durch Ausschütteln mit *Amylalkohol* entzogen, weniger leicht durch *Chloroform* oder *Benzol*; in *Schwefelkohlenstoff* dagegen geht keine Säure über.

Quantitative Zersetzung der Benzenyldioxytetrazotsäure bei Gegenwart freier Schwefelsäure.

Lossen und Mierau⁷⁾ haben bereits hervorgehoben, dass die qualitativ nachgewiesenen Zersetzungsproducte der durch Mineralsäuren frei gemachten Benzenyldioxytetrazotsäure gestatten, eine der Gleichung

entsprechende Zersetzung anzunehmen.

Bei der quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte ergab sich Folgendes:

28 ccm einer Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium, welche 2 g trocknes Salz enthielten, wurden mit 18,4 ccm n-Schwefelsäure (ein Molekül Salz auf ein Molekül Säure) in einem mit Gasentwickelungsrohr versehenen Kölbchen bei

⁷⁾ Diese Annalen **263**, 87.

Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach kurzer Zeit trat Gasentwicklung, nach fünf Minuten Trübung der Lösung ein. Die Menge des Gases betrug:

nach 15 Minuten	180 ccm
„ 30 „	230 ccm
„ 40 „	240 ccm.

Da die Gasentwicklung sich nun verlangsamt, wurde gelinde erwärmt; die Gasmenge betrug

nach 50 Minuten	280 ccm
„ 70 „	331 ccm

gemessen bei 9° und 759 mm Druck.

Die Gasentwicklung hörte nun auf, die Flüssigkeit hatte sich unter Abscheidung öliger Tropfen geklärt. Das Stickoxyd enthaltende Gas wurde mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol geschüttelt; diese absorbirte 75,7 ccm, so dass 255,3 ccm übrig blieben, die als Stickstoff betrachtet wurden. Bei 9° und 759 mm Druck wiegen 255,3 ccm Stickstoff 0,3066 g, der in 75,7 ccm Stickoxyd enthaltene Stickstoff wiegt 0,0455 g; demnach waren in dem entwickelten Gas 0,352 g Stickstoff enthalten.

Ist die oben angegebene Zersetzungsgleichung richtig, so wird die gebildete salpetrige Säure in wässriger Lösung unter Bildung von Stickoxyd und Salpetersäure zerfallen, so dass das Endresultat der Zersetzung auszudrücken ist durch die Gleichungen

Hiernach müssen die gasförmigen Zersetzungsproducte von 2 g Kaliumsalz 0,345 g Stickstoff enthalten, während 0,352 g erhalten wurden.

Zur Neutralisation der nach der Zersetzung erhaltenen Lösung waren 12,2 ccm n-Natronlauge erforderlich; da die überschüssige Schwefelsäure zur Sättigung 9,2 ccm verlangt, bleiben zur Neutralisation der bei der Zersetzung gebildeten Säure 3 ccm übrig. Die nach der Gleichung gebildete Salpetersäure verlangt 3,1 ccm.

Somit stimmt sowohl die Menge des in den gasförmigen Producten enthaltenen Stickstoffs als der Säuregehalt der Flüssigkeit mit der aufgestellten Gleichung überein.

Trotzdem verläuft die Zersetzung vielleicht nicht ausschliesslich nach der Gleichung; denn das Verhältniss des gefundenen Stickoxyds zu dem gefundenen Stickstoff entsprach nicht der Gleichung, welche zwei Volumen Stickoxyd auf drei Volumen Stickstoff, also in 330 ccm Gas 133 ccm Stickoxyd verlangt, während nur 75,7 ccm gefunden wurden. Nun wird die ganze Menge des gebildeten Stickoxyds sicher nicht gefunden worden sein, denn im Zersetzungsgefässe war eine kleine Menge von Luft enthalten und das als Sperrflüssigkeit benutzte Wasser war auch nicht luftfrei gemacht worden. Ausserdem zerfällt wahrscheinlich auch in saurer Lösung ein kleiner Theil der Dioxytetrazotsäure nach der Gleichung:

Etwas Benzoësäure konnte in der That in den Zersetzungsproducten nachgewiesen werden.

Die *Zersetzung der freien Benzenyldioxytetrazotsäure bei Abwesenheit überschüssiger Mineralsäure* erfolgt im wesentlichen ebenso wie die Zersetzung bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure.

9,4 ccm Lösung des Kaliumsalzes, enthaltend 0,648 g Salz, wurden mit 3 ccm n-Schwefelsäure (äquivalente Menge) erwärmt. Die Gasentwicklung war in $\frac{3}{4}$ Stunde beendet. Erhalten wurden 110 ccm Gas — bei 10° und 764 mm Druck —, welche 34 ccm Stickoxyd enthielten. Das Gewicht des in 34 ccm Stickoxyd und 76 ccm Stickstoff enthaltenen Stickstoffs beträgt bei 10° und 764 mm Druck 0,112 g; ebenso viel muss die angewandte Menge Kaliumsalz entwickeln bei Verlauf der Zersetzung nach obiger Gleichung. Die Gleichung verlangt 44 ccm Stickoxyd, erhalten wurden 34 ccm, also mehr als 75 pC. der berechneten Menge.

Benzenyldioxytetrazotsäure wird auch durch *Erwärmen mit Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure* zersetzt. In der Kälte

und bei mittlerer Temperatur ist sie diesen Säuren gegenüber beständiger. Eine mit überschüssiger Essigsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes blieb bei Zimmertemperatur zwei Stunden lang klar; danach trat langsame Gasentwicklung ein.

Rückbildung von Benzenylamidin aus Benzenyldioxytetrazotsäure.

Setzt man zu einer Auflösung des dioxytetrazotsauren Kaliums etwa ein Drittel ihres Volumens verdünnte Salzsäure, überlässt die Lösung einige Secunden lang sich selbst und übersättigt dann mit Ammoniak, so tritt Gasentwicklung, vorübergehende Rothfärbung, dann Entfärbung der Lösung und Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages ein, der nichts anderes ist als *benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin*. Das Entstehen des Niederschlages ist an gewisse Bedingungen geknüpft: er entstand nicht, als die Lösung vorher auf 0° abgekühlt war, vermuthlich wegen zu geringer Einwirkung bei dieser Temperatur; er entstand auch nicht, als die angesäuerte Lösung vor Zusatz des Ammoniaks erwärmt oder erst nach einiger Zeit mit Ammoniak übersättigt wurde; wahrscheinlich ist dann die frei gemachte Dioxytetrazotsäure bereits zu weit zersetzt. Die beste Ausbeute — 25—30 pC. vom Gewicht des angewandten Kaliumsalzes — wurde bei Anwendung von concentrirter Salzsäure erhalten: 8 ccm einer Lösung des Kaliumsalzes, welche 1 g Salz enthielten, wurden mit 0,5 ccm concentrirter Salzsäure, darauf mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde alsbald abfiltrirt und mit Wasser und kaltem Alkohol gewaschen. Zusammensetzung und Eigenschaften sind die des bekannten Benzenylamidinsalzes. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die charakteristischen, quadratischen Täfelchen erhalten, die bei 169° verpuffen. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge entstand wieder benzenyldioxytetrazotsaures Kalium; im Filtrate von diesem liess sich das frei gemachte Benzenylamidin nachweisen.

0,184 g gaben 0,381 CO₂ und 0,083 H₂O.

0,1715 g „ 41,4 ccm Stickgas bei 10,5° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ H ₆ N ₄ O ₂ ·C ₇ H ₈ N ₂	Gefunden
C	56,4	56,5
H	4,7	5,0
N	28,2	28,4

Die von dem gebildeten Amidinsalz abfiltrirte ammoniakalische Lösung wurde bei gelinder Temperatur eingedampft. Im Rückstande konnten nur Salzsäure und Benzenyldioxytetrazotsäure, theils an Kalium, theils an Ammoniak gebunden, nachgewiesen werden.

Die Frage, auf welche Weise sich das Benzenylamidin aus der Benzenyldioxytetrazotsäure zurückbildet, ist nicht gelöst worden. Am Nächstliegenden scheint die Annahme, dass der Process der Bildung der Dioxytetrazotsäure aus dem Amidin umkehrbar sei. Die Bildung lässt sich durch die Gleichung

ausdrücken. Es ist bekannt, dass Nitrosamine, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Imidoverbindungen entstehen, durch starke Säuren in die letzteren zurückverwandelt werden. Von vornherein scheint es deshalb nicht ausgeschlossen, dass die Dioxytetrazotsäure in entsprechender Weise unter Wasseraufnahme wieder in Amidin und salpetrige Säure verwandelt werde, dass also ein Process stattfindet, welchen die obige Gleichung ausdrückt, wenn man sie rückwärts liest. Der Process verliefte dann so, dass die Salzsäure einen Theil der Dioxytetrazotsäure in Amidin verwandelte; der Ammoniakzusatz müsste erfolgen, ehe alle Dioxytetrazotsäure in Amidin verwandelt ist, und hätte nur den Zweck, durch Neutralisation der freien Säure die Ausscheidung des benzenyldioxytetrazotsauren Benzenylamidins zu ermöglichen.

Dass diese Erklärung des Vorganges unhaltbar ist, lässt sich nachweisen. Wäre sie richtig, so müsste das Ammoniak bei der Reaction zu ersetzen sein durch eine andere Basis,

welche die freie Säure neutralisirt. Es kann aber, wie angestellte Versuche gezeigt haben, weder durch Aethylamin noch durch Natronlauge ersetzt werden. Um dem Einwande vorzubeugen, dass durch überschüssiges Natron das gebildete dioxytetrazotsaure Amidin wieder zersetzt werden könne unter Bildung von dioxytetrazotsaurem Natrium und freiem Benzenylamidin, welche beide löslich sind, wurde eine bekannte Menge titrirter Salzsäure zum Ansäuern benutzt, darauf die äquivalente Menge Natronlauge zugegeben und schliesslich noch die ganz kleine Menge Säure (Salpetersäure), welche durch weitergehende Zerlegung von Dioxytetrazotsäure entstanden sein kann, gerade neutralisirt; auch so wurde kein benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin erhalten.

Demnach muss das Ammoniak bei der Rückbildung des Benzenylamidins als solches eine wesentliche Rolle spielen.

Dies ergibt sich auch noch aus folgendem Versuche: Uebersättigt man die kurze Zeit der Einwirkung von Salzsäure ausgesetzte Lösung des dioxytetrazotsauren Salzes mit Natronlauge und schüttelt darauf mit Aether aus, so nimmt er kein Benzenylamidin auf. Da dasselbe aus alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt werden kann, beweist dieser Versuch, dass die nicht mit Ammoniak versetzte Lösung kein Benzenylamidin enthält.

Dampft man endlich eine Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Benzenylamidin mit überschüssiger Salzsäure ein, so zersetzt sich die Dioxytetrazotsäure in ihre bekannten Zersetzungsproducte, das Benzenylamidin dagegen bleibt unzersetzt und wird als Chlorhydrat erhalten.

Um dies zu beweisen, wurden die folgenden zwei Versuche gemacht.

Beim Eindampfen von 2 g benzenyldioxytetrazotsaurem Benzenylamidin mit 13,4 ccm n-Salzsäure (zwei Moleküle auf ein Molekül Amidinsalz) wurden 1,2 g mit Aether gewaschenes und über Schwefelsäure getrocknetes Benzenylamidinchlorhydrat erhalten. Die Zersetzung ist also nach der Gleichung

$C_7H_6N_4O_2 \cdot C_7H_5N_2 + HCl = C_7H_5N_2 \cdot HCl + C_7H_5N + N_2 + HNO_2$
verlaufen. Nach derselben Gleichung mussten 1,05 g wasser-
freies oder 1,29 g krystallwasserhaltiges Benzenylamidinchlor-
hydrat erhalten werden; das letztere verliert sein Wasser über
Schwefelsäure nur langsam.

3 g benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin entwickelten
mit 20 ccm n-Salzsäure erwärmt 340 ccm Gas (gemessen bei
20° und 762 mm Druck), welches Stickstoff und Stickoxyd
enthielt. Wenn diese Zersetzung genau entsprechend jener
oben beschriebenen von 2 g benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium
mit überschüssiger Schwefelsäure verlief, mussten 377 ccm Gas
erhalten werden. Die annähernde Uebereinstimmung beider
Versuche beweist, dass bei Einwirkung von überschüssiger Salz-
säure auf benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin die Säure
ebenso wie bei der Abscheidung und Zersetzung aus anderen
Salzen derselben zerfällt.

Auch dieser Versuch beweist, dass Benzenylamidin nicht
durch die directe Einwirkung der Salzsäure auf Benzenyldioxy-
tetrazotsäure entstehen kann, sonst müsste bei der Zersetzung
eines jeden benzenyldioxytetrazotsauren Salzes mit Salzsäure
salzsaures Benzenylamidin erhalten werden, was nicht der
Fall ist.

Man kann deshalb schliessen, dass bei kurz dauernder
Einwirkung von Salzsäure auf freie Benzenyldioxytetrazotsäure
ein noch unbekanntes, sehr leicht veränderliches Zersetzungs-
product der Säure entsteht, welches in der sauren Lösung
weiter zerfällt unter Bildung der bekannten Zersetzungsproducte
der Säure; durch Einwirkung von Ammoniak dagegen in Benzenyl-
amidin übergeht. Schon in der Einleitung ist die freilich un-
bewiesene Vermuthung ausgesprochen worden, es könne ein
Product

entstehen, welches dann mit Ammoniak sich zersetzt nach der
Gleichung:

Gasentwicklung begleitet die Abscheidung des benzenyldioxytetrazotsauren Benzenylamidins.

Vielleicht findet aber auch eine Reaction statt, welche den weiter unten beschriebenen Reactionen der p-Tolenyldioxytetrazotsäure vergleichbar ist.

Reduction der Benzenyldioxytetrazotsäure in saurer Lösung.

Clemens Lossen hat schon nachgewiesen, dass die Benzenyldioxytetrazotsäure durch Natriumamalgam zu Benzenyloxytetrazotsäure und Benzenyltetrazotsäure reducirt wird. Eine Reduction derselben in saurer Lösung gelang in folgender Weise:

40,5 g Kaliumsalzlösung, enthaltend 3 g Salz, wurden bei 0° mit 27,7 ccm n-Schwefelsäure (ein Molekül Schwefelsäure auf ein Molekül Kaliumsalz) und 5 g Zinkstaub versetzt. Die eintretende Gasentwicklung war sehr gering. Nach zwei Stunden wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten hinterliess derselbe 1,8 g Rückstand, welcher aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirte; die so erhaltene Substanz verlor beim Erhitzen im Röhrchen Krystallwasser, schmolz bei 175° unter Zersetzung und verhielt sich im übrigen wie Benzenyloxytetrazotsäure.

0,101 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei 8° und 768 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	
N	31,1	30,9

Die Reduction vollzieht sich auch, wenn man nur soviel Schwefelsäure zusetzt, dass neutrales Kaliumsulfat und freie Dioxytetrazotsäure entsteht.

Ungünstig verlief sie bei Anwendung von Zinkschnitzeln anstatt des Zinkstaubes. Die frei gemachte Dioxytetrazotsäure zersetzte sich in erheblichem Maasse, ohne reducirt zu werden.

Versuche, unter Anwendung eines Kupfer-Zink-Paares die Reduction bis zur Bildung der Benzenyltetrazotsäure fortzuführen, blieben erfolglos.

Bei künftigen Versuchen zur Darstellung der Benzenyloxytetrazotsäuren oder anderer Oxytetrazotsäuren ist jedenfalls festzustellen, ob die Reduction besser mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam gelingt.

2. *p*-Tolenyldioxytetrazotsäure.

p-Tolenyldioxytetrazotsäure Salze;

nach Versuchen von *Franz Hess*, *Carl Kirschnick* und
*Paul Schneider*⁸⁾.

p-Tolenyldioxytetrazotsäures *p*-Tolenylamidin, $C_8H_8N_4O_2 \cdot C_8H_{10}N_2$.

Es entsteht bei Einwirkung von Salpetersäure auf die mit einander vermischten Lösungen von salzsaurem *p*-Tolenylamidin und salpetrigsaurem Kalium. Kirschnick, welcher es zuerst dargestellt hat, giebt zu einer concentrirten Lösung von 20 g salzsaurem Amidin eine ebenfalls concentrirte Lösung von 38 g Kaliumnitrit, löst den entstehenden Krystallbrei durch Zusatz von kaltem Wasser und tropft 11 g 63procentige Salpetersäure zu. — Schneider, welchem Hess folgt, giebt zu einer Lösung von 20 g des salzsauren Amidins in 100 ccm Wasser 80 ccm einer Kaliumnitritlösung, welche in 1 ccm 1 g Nitrit enthält, dann tropfenweise 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und erwärmt auf 60°. Das in schwammigen Massen ausgeschiedene Salz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Die Ausbeuten waren schwankend und betrugen im Durchschnitt etwa $\frac{1}{3}$ vom Gewichte des angewandten Amidin-

⁸⁾ *Franz Hess*: „Ueber Paratolenyldioxytetrazotsäure“; Dissertation, Königsberg 1896. — *Carl Kirschnick*: „Ueber Paratolenyldioxytetrazotsäure und ihre an Sauerstoff ärmeren Derivate“; Dissertation, Königsberg 1892. — *Paul Schneider*: „Ueber Paratolenyloxytetrazotsäure“; Dissertation, Königsberg 1892.

salzes, manchmal weniger, manchmal mehr. Als Nebenproduct wurde Tolunitril, von Schneider auch salpetersaures p-Tolenylamidin⁹⁾ erhalten, welches zu weiteren Darstellungen von p-tolenyldioxytetrazotsaurem p-Tolenylamidin diente.

Rein erhält man das Amidinsalz durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder heissem Alkohol. In der Kälte löst es sich in beiden kaum, in Aether und Benzol nicht. Langsam auf 190° erhitzt verpufft es.

Das Amidinsalz scheint dimorph zu sein. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in schwach gelblichen Blättchen, welche unter dem Mikroskope rhombische Form zeigen. Bei einem später zu beschreibenden Versuche wurde neben diesem bereits bekannten Salze eine Substanz beobachtet, welche unter dem Mikroskope betrachtet die Form von Würfeln oder rechtwinkligen Prismen zeigte, in der Zusammensetzung aber mit p-tolenyldioxytetrazotsaurem p-Tolenylamidin übereinstimmte.

Als das rhombisch krystallisirte Salz aus kochendem Alkohol umkrystallisirt wurde, schied es sich in rechtwinkligen Prismen ab; umgekehrt gingen letztere beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser wieder in die rhombischen Formen über. Manchmal ist die Abscheidung beider Formen aus derselben Lösung beobachtet worden. Die eine soll im Folgenden als

⁹⁾ Glock (Ber. d. deutsch. chem. Ges **21**, 2654) beschreibt dieses Salz als Krystalle, die bei 95° schmelzen, zwei Moleküle Krystallwasser enthalten und an der Luft verwitern. Schneider erhielt es dagegen aus absolutem Alkohol in bei 154° schmelzenden, glänzenden Prismen, welche kein Krystallwasser enthielten.

0,349 g gaben 0,6195 CO₂ und 0,1794 H₂O.

0,1824 g „ 33,3 ccm Stickgas bei 9° und 743 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₆ N ₂ .HNO ₃	
C	48,7	48,4
H	5,6	5,7
N	21,3	21,5

Glock hat nichts weiter bestimmt als den bei 105° eintretenden Gewichtsverlust.

„rhombisches“, die andere als „rectanguläres Amidinsalz“ bezeichnet werden; das letztere Salz verpuffte bei 195—198°.

I. 0,147 g gaben 0,3192 CO₂ und 0,0796 H₂O.

0,1639 g „ 36 ccm Stickgas bei 20° und 761 mm Druck.

II. 0,117 g rectanguläres Salz gaben 0,2525 CO₂ und 0,063 H₂O.

0,103 g „ „ „ 22,8 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I. Kirschnick	II. Hess
C	58,9	59,2	58,9
H	5,5	6,0	6,0
N	25,8	25,2	25,2

p-Tolenyldioxytetrazotsäures Kalium, C₈H₇N₄O₂K + H₂O.

Es wird aus dem Amidinsalze erhalten durch Verreiben mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge, wobei das Kaliumsalz ungelöst bleibt, während *p*-Tolenylamidin in Lösung geht.

Beim Umkrystallisiren aus warmem Wasser scheidet das Salz sich aus verdünnten Lösungen in langen, spiessigen Krystallen, aus concentrirten Lösungen in dichten, farblosen Blättern aus. Die kalt gesättigte, wässrige Lösung enthält circa 2,4 pC. Salz. Es löst sich auch in warmem Alkohol, nicht in Aether. Die Krystalle sind durchsichtig und luftbeständig. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche werden sie zuerst durch Verlust des Krystallwassers undurchsichtig und explodiren dann mit heftigem Knall. Das Krystallwasser entweicht über Schwefelsäure.

0,331 g verloren über Schwefelsäure 0,024 H₂O und gaben 0,1151 K₂SO₄.

	Berechnet	Gefunden
K	15,7	15,6
H ₂ O	7,3	7,3

Es scheint angezeigt, nochmals auf die Gefahr hinzuweisen, welche durch die Eigenschaft des Salzes, leicht heftig zu explodiren, entsteht. Die Herren Hess, Kirschnick und Schneider haben unabhängig von einander gearbeitet; jeder von ihnen hat gelegentlich eine äusserst heftige, von Feuererscheinung begleitete Explosion des noch feuchten Salzes er-

lebt: Kirschnick und Schneider beim Wegnehmen des mit Alkohol gewaschenen, aber noch feuchten Salzes vom Trichter, Hess beim Aufgiessen des aus wässriger, wieder erkalteter Lösung auskrystallisirten Salzes auf den Trichter. Dargestelltes Salz ist sobald als möglich in Wasser zu lösen und die Lösung zu Versuchen aufzubewahren. Kalt hält die Lösung sich, bei andauerndem Kochen dagegen entwickelt sie Stickstoff unter Bildung von p-Toluylsäure; dieselbe Zersetzung scheint einzutreten, wenn die Lösung längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird.

p-Tolenyldioxytetrazotsaures Ammoniak, $C_8H_8N_4O_2 \cdot NH_3$.

Eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Zusatz der äquivalenten Menge Salmiaklösung nicht gefällt; ein erheblicher Ueberschuss von Salmiaklösung scheidet aber das Ammoniaksalz aus in farblosen Krystallnadeln. Man saugt das Salz scharf ab, löst es in möglichst wenig Alkohol und fällt fractionirt mit Aether; die ersten Fällungen enthalten etwas Salmiak, die folgenden sind rein.

Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Verpufft bei circa 130° .

Die wässrigen und alkoholischen Lösungen entwickeln beim Kochen Stickstoff, werden dann beim Eindampfen sauer unter Bildung von saurem p-toluylsaurem Ammoniak.

I. 0,1072 g gaben 0,1774 CO_2 und 0,0568 H_2O .

0,1316 g „ 37 ccm Stickgas bei 9° und 767 mm Druck.

II. 0,1875 g „ 56,2 ccm Stickgas bei $21,5^{\circ}$ und 752 mm Druck.

Berechnet		Gefunden	
		I. Kirschnick	H. Hess
C	45,9	45,1	—
H	5,3	5,9	—
N	33,5	34,1	33,7

p-Tolenyldioxytetrazotsaures Pyridin, $C_8H_8N_4O_2 \cdot C_5H_5N$.

Es fällt aus einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes erst durch überschüssiges salzsaures Pyridin als krystallinischer

Niederschlag, der sich in Wasser und Alkohol löst, nicht aber in Aether, und bei mässigem Erhitzen verpufft.

0,184 g gaben 0,3898 CO₂ und 0,0857 H₂O.

0,1608 g „ 35 ccm Stickgas bei 9,3° und 751 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	57,6	57,8
H	4,8	5,2
N	25,8	25,8

Aehnlich verhielten sich das *Hydroxylamin-* und *Anilinsalz*, welche leicht zersetzbar sind und nicht ganz rein erhalten wurden.

Baryum- und *Silbersalz* fallen aus den Lösungen des Kaliumsalzes auf Zusatz von Baryum- oder Silberlösungen als weisse, wenig oder nicht lösliche Niederschläge, die beim Erhitzen verpuffen. Das Baryumsalz scheint Krystallwasser zu enthalten.

Eisenchlorid verhält sich gegen Lösungen des Kaliumsalzes ganz ähnlich wie gegen solche des benzenyldioxytetrazotsauren Kaliums¹⁰⁾. Es entsteht ein leicht veränderlicher, frisch bereitet, chocoladenbrauner Niederschlag, welcher sich bei sofortigem Ausschütteln mit tief braunrother Farbe in Aether löst. Die Lösungen sind unbeständig wie die aus dem benzenyldioxytetrazotsauren Salz erhaltenen. Diese „Aether-Eisenreaction“ gestattet sehr kleine Mengen der *p-Tolenyldioxytetrazotsäure* nachzuweisen.

Die Darstellung von *Estern* der Säure gelang bis jetzt ebenso wenig wie bei andern *Dioxytetrazotsäuren*.

Auch ein Versuch, die freie Säure durch Zersetzung des in Wasser oder Alkohol suspendirten Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff zu erhalten, war erfolglos. Die Einwirkung ist lebhaft, aus der Lösung konnten nur Zersetzungsproducte; hauptsächlich Tolunitril isolirt werden.

¹⁰⁾ Vergl. oben, Seite 337 ff.

**Zersetzung des p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums
durch Salzsäure;**von *Franz Hess.*

Zusatz von Mineralsäuren zu den Lösungen p-tolenyldioxytetrazotsaurer Salze veranlasst eine Zersetzung der frei werdenden Säure, welche im Allgemeinen unter Gasentwicklung und Bildung von p-Tolunitril vor sich geht, demnach nicht wesentlich anders verlaufen wird, als die bereits geschilderte Zersetzung der Benzenyldioxytetrazotsäure. Unter gewissen Bedingungen und Einhaltung bestimmter Vorsichtsmassregeln gelingt es indessen, durch Salzsäurezusatz aus der Lösung des p-tolenyldioxytetrazotsauren Kaliums eine von dem p-Tolunitril verschiedene Substanz abzuscheiden, welche so leicht zersetzlich ist, dass sie nicht analysirt werden konnte. Ob dieser Körper eine einheitliche Verbindung ist, muss dahingestellt bleiben. Sie soll im Folgenden der Einfachheit halber als die „Säurefällung“ bezeichnet werden.

Sie entsteht, wenn man eine kalt gesättigte Lösung von p-tolenyldioxytetrazotsaurem Kalium, welche, wie oben angegeben wurde, etwa 2,4 pC. Salz enthält, mit der zur Bindung des Kaliums nöthigen Menge von n-Salzsäure versetzt und etwa fünf Minuten lang schüttelt. Es bildet sich ein dunkelgrüner Niederschlag und die Flüssigkeit nimmt die Consistenz eines dünnen Breies an. Ueberlässt man dieselbe sich selbst, so geht unter Gasentwicklung die Farbe in hellgrün, grüngelb, schliesslich in weiss über, und dann besteht die Abscheidung nur noch aus Tolunitril. Um dieser Zersetzung so weit als möglich vorzubeugen, wurde die Säurefällung rasch auf ein Saugfilter gebracht, durch scharfes Absaugen und Pressen auf dem Trichter möglichst von der Mutterlauge befreit, dann mit Wasser, darauf mit möglichst wenig Alkohol und schliesslich mit Aether gewaschen. Anhaftender Aether wurde durch Uebersaugen eines Luftstromes soweit verjagt, dass das Product sich bequem vom Filter loslösen liess. Rasches Arbeiten ist unbedingt nöthig.

Bleibt die so erhaltene Säurefällung zum Abdunsten des noch anhaftenden Aethers und Alkohols an der Luft liegen, so explodirt sie nach einiger Zeit von selbst. Eine über Schwefelsäure in den Exsiccator gebrachte Probe explodirte ebenfalls unter Zertrümmerung des Exsiccators. Die Explosion erfolgte auch bei einem Präparate, welches nicht mit Alkohol und Aether gewaschen, sondern nur durch Absaugen und Pressen möglichst von anhängendem Wasser befreit war. Bei einem Versuche zersetzte die Säurefällung sich noch ganz nass auf dem Trichter plötzlich und unter lebhafter Temperatursteigerung.

Man kann die Explosion, nicht aber die Zersetzung verhindern, wenn man die Säurefällung alsbald zu Pulver zertheilt, in ganz dünner, unterbrochener Schicht ausbreitet und im Dunkeln liegen lässt. Dann werden die Theilchen allmählich entfärbt und in einer weiter unten angegebenen Weise verändert.

Dass die Säurefällung jedesmal von gleicher Beschaffenheit erhalten werde, ist nicht zu erwarten. Sie zersetzt sich beim Verbleiben in der Flüssigkeit völlig unter Nitrilbildung; sie kann sich auch schon beim Abfiltriren mehr oder weniger zersetzen; darauf weist auch eine selbst bei raschestem Arbeiten kaum ganz zu vermeidende Gasentwicklung hin.

Die Säurefällung ist jedenfalls nicht die freie Dioxytetrazotsäure; denn eine mit Salzsäure versetzte Lösung des Kaliumsalzes scheidet dieselbe, obwohl sie einmal abgeschieden nicht löslich ist, nicht sofort aus, sondern erst nach einiger Zeit, und zwar beginnt die Ausscheidung früher bei mittlerer, als bei ganz niederer Temperatur der Lösung. Das erklärt sich durch die Annahme, dass die Säurefällung durch Zersetzung der an sich in Wasser löslichen Dioxytetrazotsäure erst entsteht. Ausserdem enthält die von der Säurefällung abfiltrirte Lösung noch mehr als die Hälfte der ursprünglich angewandten Dioxytetrazotsäure unzersetzt; neutralisirt man die Lösung sofort nach dem Filtriren mit Kalilauge, so kann durch vorsichtiges Eindampfen der grösste Theil des angewandten Kaliumsalzes

wiedergewonnen werden. Die von der Säurefällung abfiltrirte Lösung scheidet, obwohl aus ihr noch viel dioxytetrazotsaures Kalium wiedergewonnen werden kann, keine nennenswerthen weiteren Quantitäten von Säurefällung ab; es hat den Anschein, dass durch die Bildung der Säurefällung in der Lösung irgend etwas entsteht, was die Bildung neuer Mengen derselben verhindert.

Wegen der Unbeständigkeit der Säurefällung kann man nicht grössere Mengen derselben auf einmal darstellen; es wurden höchstens 400 ccm kalt gesättigter Kaliumsalzlösung auf einmal verarbeitet. Es erwies sich vortheilhaft, mit Lösungen zu arbeiten, die auf $+2^{\circ}$ abgekühlt waren; bei dieser Temperatur vergeht längere Zeit, ehe die Ausscheidung erfolgt. 400 ccm einer solchen Lösung, welche 9,6 g Kaliumsalz enthielten, wurden mit 41,8 ccm n-Salzsäure versetzt; nachdem das Gemisch 110 Minuten lang auf 2° erhalten war, wurde die gebildete Säurefällung in der oben angegebenen Weise abfiltrirt, gewaschen und alsbald nach dem Abnehmen vom Filter gewogen; sie wog 6 g. Das Filtrat wurde alsbald mit n-Alkali neutralisirt; es wurden 32 ccm verbraucht zur Neutralisation, während deren die gelbe Flüssigkeit rothgelb, roth und schliesslich farblos wurde. Beim vorsichtigen Eindampfen wurden 6 g p-tolenyldioxytetrazotsaures Kalium — berechnet als wasserfreies Salz — wiedergewonnen. Von den 9,6 g Kaliumsalz, welche die Lösung ursprünglich enthielt, sind demnach nur 3,6 g oder 37,5 pC. zur Bildung der genannten 6 g Säurefällung verbraucht worden. Die Menge der gebildeten Säurefällung war bei verschiedenen, unter wesentlich gleichen Bedingungen angestellten Versuchen sehr verschieden; bei Parallelversuchen wurden aus 400 g Kaliumsalzlösung 2,74 g, 3 g, 4,5 g und 5 g erhalten. Die grossen Differenzen rühren, wie weiter unten gezeigt wird, jedenfalls hauptsächlich daher, dass die einzelnen Fällungen ungleich trocken gewogen wurden.

Die folgenden Angaben über die *Eigenschaften der Säurefällung* beziehen sich stets auf die frisch bereitete, mit wenig Alkohol und Aether schnell gewaschene, oberflächlich getrock-

nete Substanz, welche sofort untersucht oder weiter verarbeitet werden muss. Sie ist amorph, gelb oder gelbgrün, löst sich nicht in Wasser, zersetzt sich aber in Berührung mit demselben mehr oder minder schnell unter Gasentwicklung und Bildung von Tolunitril. Aehnlich wirken Alkohol und Aether, dieselben färben sich aber in Berührung mit der Säurefällung zunächst roth, lösen jedenfalls etwas aus derselben auf. Natronlauge löst unter Gasentwicklung und Verbreitung von Nitrilgeruch bis auf einen geringen weisslichen Rückstand. Die Einwirkung von Ammoniak wird weiter unten beschrieben.

Verhalten der Säurefällung gegen Chloroform.

Vertheilt man die Säurefällung in Chloroform, so geht die Farbe derselben bald in hellgelb und gelbweiss über unter Zersetzung, welche so heftig werden kann, dass das Chloroform ins Sieden kommt; bei dieser heftigen Zersetzung enthält das entwickelte Gas auch Stickoxyd. Kühlt man dagegen das Chloroform gut ab, so verhält das entwickelte Gas sich wesentlich wie Stickstoff; nach beendigter Gasentwicklung enthält das Chloroform in Lösung *p*-Tolunitril, welchem etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes *p*-Toluylsäure beigemengt ist. Der vom Chloroform nicht gelöste Theil besteht wesentlich aus *p*-tolenyl-dioxytetrazotsaurem *p*-Tolenylamidin.

Das beim Verdunsten der Chloroformlösung bleibende *p*-Tolunitril wurde an seinen Eigenschaften erkannt; Soda-lösung entzog demselben eine kleine Menge einer aus heissem Wasser in bei 178° schmelzenden, unzersetzt sublimirenden Nadeln krystallisirenden Säure (*p*-Toluylsäure).

Der vom Chloroform nicht gelöste Rückstand wurde nach dem Auswaschen mit Chloroform und Trocknen ohne jede weitere Reinigung analysirt; dies geschah, weil es nicht ausgeschlossen schien, dass Umkrystallisiren aus irgend einem Lösungsmittel eine Veränderung hervorbringe. Die erhaltenen Zahlen stimmen annähernd zur Zusammensetzung des *p*-tolenyl-dioxytetrazotsauren *p*-Tolenylamidins:

- I. 0,2105 g gaben 0,4545 CO_2 und 0,1435 H_2O .
 II. 0,2234 g „ 0,4805 CO_2 „ 0,1522 H_2O .
 III. 0,2011 g, mit etwas Aether gewaschen, gaben 0,4301 CO_2 und 0,1304 H_2O .
 IV¹¹⁾. 0,215 g gaben 44 ccm Stickgas bei 11,5° und 763 mm Druck.
 V. 0,2155 g gaben 45,8 ccm Stickgas bei 11,5° und 756,8 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	58,9	58,9	58,7	58,3	—	—
H	5,5	7,6	7,6	7,2	—	—
N	25,8	—	—	—	24,5	25,2

Der gefundene Wasserstoffgehalt differirt zwar erheblich von dem berechneten. Dass die Substanz trotzdem das bekannte Amidinsalz ist, oder aber jedenfalls der Hauptmenge nach aus demselben besteht, wurde durch die Zerlegung der ebenfalls nicht weiter umkrystallisirten Substanz mit alkoholischer Kalilauge nachgewiesen.

1,22 g wurden mit 0,409 g Aetzkali in alkoholischer Lösung verrieben und eine Stunde lang der Einwirkung desselben überlassen. Dann wurde der ungelöste Theil abgesogen, mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen gewogen; er wog 0,854 g, war körnig, grauweiss, explodirte beim Erhitzen heftig, gab die charakteristische Aether-Eisenreaction und bei geeigneter Behandlung mit Salzsäure die Säurefällung.

0,1988 g, aus Wasser umkrystallisirt, gaben 0,0676 K_2SO_4 .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
K	15,7	15,3

Aus 1,22 g Amidinsalz können 0,86 g wasserfreies oder 0,93 g wasserhaltiges Kaliumsalz entstehen; erhalten wurden 0,854 g.

Die von dem Kaliumsalz abfiltrirte alkoholische Lösung wurde mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade ein-

¹¹⁾ Bei Analyse IV wurde die zur Austreibung der Luft nöthige Kohlensäure im Verbrennungsrohre aus Magnesit entwickelt. Da das heisse Gas die Substanz anzugreifen schien, wurde bei Analyse V die Kohlensäure aus Marmor und Salzsäure entwickelt.

gedampft, das aus dem Rückstande mit Alkohol ausgezogene Chlorhydrat schliesslich aus ganz concentrirter alkoholischer Lösung durch Aether gefällt.

Nach Glock¹²⁾ krystallisirt das salzsaure *p*-Tolenylamidin mit $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser.

I. 0,1136 g gaben 0,2215 CO₂ und 0,0732 H₂O.

0,1984 g „ 27,6 ccm Stickgas bei 9,8° und 739,3 mm Druck.

0,108 g brauchen 5,9 ccm $\frac{1}{10}$ n-Silberlösung.

II. 0,1718 g gaben 0,3341 CO₂ und 0,111 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₀ N ₂ .HCl + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	53,5	53,2	53,0
H	6,7	7,2	7,2
N	15,6	16,2	—
Cl	19,7	19,3	—

Nachdem so nachgewiesen war, dass die erhaltene Verbindung durch alkoholische Kalilauge in *p*-tolenyldioxytetrazot-saures Kalium und *p*-Tolenylamidin zerlegt wird, wurde dieselbe noch aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Er schied sich aus demselben aus in den bekannten bei 190° verpuffenden Blättchen, welche so charakteristisch sind, dass eine weitere Analyse unnöthig schien.

Neben diesem Salze sind als Zersetzungsproducte der Säurefällung nachgewiesen: Tolunitril, etwas *p*-Toluylsäure und Stickstoff. Die Menge dieser Körper, welche sich aus einer bekannten Menge Dioxytetrazotsäure bilden, ist annähernd bestimmt worden. Zu diesem Zwecke wurde zunächst drei Mal aus je 400 ccm Kaliumsalzlösung, welche 9,6 g Salz enthielten, die Säurefällung dargestellt und alsbald in kalt gehaltenes Chloroform gebracht, dann die gebildete Menge des Amidinsalzes, bei zwei Versuchen auch diejenige des Stickstoffs, bestimmt.

¹²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2653.

400 g Kaliumsalzlösung ergaben bei

- Versuch 1: 6 g Säurefällung, daraus 1,18 g Amidinsalz¹³⁾,
 „ 2: 2,74 g „ „ 0,82 g „ und
 132 ccm Stickgas,
 Versuch 3: 3 g Säurefällung, daraus 0,94 g Amidinsalz und
 115 ccm Stickgas.

Nach dem oben angeführten Versuche wurden bei Darstellung der Säurefällung aus 9,6 g Kaliumsalz 6 g unzersetztes Kaliumsalz wieder erhalten, also 3,6 g zersetzt. Nimmt man diese Menge als die regelmässig zersetzte an, ausserdem das Mittel aus den erhaltenen Zahlen, so gaben 3,6 g Kaliumsalz 0,98 g Amidinsalz und 123,5 ccm = 0,142 g Stickstoff.

Ferner wurden mehrere Portionen der Säurefällung der Zersetzung in Chloroform überlassen und sodann das Verhältniss bestimmt, in welchem Amidinsalz, Tolunitril und Toluylsäure gebildet waren. Auf 4,07 g Amidinsalz wurden 4,52 g Tolunitril + Toluylsäure erhalten, in welchen nach der bereits angeführten Angabe 10 pC. Toluylsäure angenommen wurden.

Vergleicht man die aus 3,6 g Kaliumsalz erhaltenen Mengen der Zersetzungsproducte mit denjenigen Mengen von Kaliumsalz, die zu ihrer Bildung erforderlich sind, so ergibt sich Folgendes:

0,98 g Amidinsalz entsprechen	1,383 g Kaliumsalz
0,981 g Nitril	„ 1,927 g „
0,109 g Toluylsäure	„ 0,185 g „
<hr/>	
In summa: 3,495 g Kaliumsalz.	

Die Uebereinstimmung der Zahlen 3,6 und 3,495 rechtfertigt unter den obwaltenden Umständen den Schluss, dass der gesammte Kohlenstoffgehalt der zersetzten Dioxytetrazotsäure in die Säurefällung übergegangen ist und in deren Zersetzungsproducten nachgewiesen werden kann.

¹³⁾ Man sieht leicht, dass die Mengen des bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Amidinsalzes weit weniger schwanken als diejenigen der Säurefällung; dies beweist, dass die wechselnde Beschaffenheit der letzteren voraussichtlich wechselnder Austrocknung zuzuschreiben ist.

Nicht so ist es mit dem Stickstoffgehalt:

0,96 g Amidinsalz	enthalten	0,253 g Stickstoff
0,981 g Tolunitril	„	0,117 g „
Dazu der entwickelte Stickstoff	0,142 g	„
<hr/>		
In summa: 0,512 g Stickstoff		
3,6 g Kaliumsalz	enthalten	0,877 g „
<hr/>		
Es fehlen: 0,365 g oder roh 42 pC. Stickstoff.		

In welchem Stadium der Zersetzung und in welcher Form dieser Stickstoff sich abgespalten hat, ist einstweilen nicht ermittelt.

Langsame Zersetzung der Säurefällung.

Bereits oben ist gesagt worden, dass man die beim Aufbewahren alsbald eintretende Explosion verhindern kann, wenn man die Säurefällung in kleine Mengen vertheilt im Dunkeln liegen lässt. Bei der dabei eintretenden langsamen Zersetzung bleibt ein Rest, in welchem ebenfalls Amidinsalz, Nitril und Toluylsäure nachzuweisen sind. Wenn auch das relative Verhältniss dieser Verbindungen und etwa bei der Zersetzung auftretende Gase nicht bestimmt worden sind, so ist doch nicht unwahrscheinlich, dass die Zersetzung analog derjenigen der in Chloroform vertheilten Säurefällung verläuft.

Einwirkung von Ammoniak auf die Säurefällung.

Giebt man zu einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Kaliumsalzes, nachdem sich reichlich Säurefällung ausgeschieden hat, allmählich Ammoniak, so wird die Farbe der Säurefällung zuerst dunkelroth, dann hellroth, schliesslich bei Ammoniaküberschuss weiss. Der entfärbte Körper ist nichts anderes als p-tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin.

- I. 0,2174 g gaben 0,4716 CO_2 und 0,1148 H_2O .
- 0,1435 g „ 31 ccm Stickgas bei $7,5^\circ$ und 760,5 mm Druck.
- II. 0,1911 g „ 41,4 ccm Stickgas bei $7,5^\circ$ und 760,5 mm Druck.
- III. 0,1894 g, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gaben 0,408 CO_2 und 0,101 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_2 \cdot C_8H_{10}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58,9	59,2	—	58,8
H	5,5	5,9	—	5,9
N	25,8	26,2	26,3	—

Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Salz verpuffte bei 192^0 und zeigte die charakteristische Form rhombischer Blättchen.

400 ccm der 2,4procentigen Kaliumsalzlösung gaben 1,14 g Amidinsalz, also ungefähr ebenso viel, wie durch Zersetzung der aus 400 ccm Kaliumsalzlösung erhaltenen Säurefällung durch Eintragen in Chloroform erhalten wird.

Weiter oben¹⁴⁾ ist mitgetheilt worden, dass eine Lösung von benzenyldioxytetrazotsaurem Kalium, nachdem sie kurze Zeit der Einwirkung von Salzsäure ausgesetzt war, auf Zusatz von Ammoniak vorübergehend roth, dann farblos wird und benzenyldioxytetrazotsaures Benzenylamidin ausscheidet. Demnach verhalten sich bei dieser Reaction Benzenyl- und p-Tolenyldioxytetrazotsäure im Wesentlichen gleich. Vorübergehend wird sich auch aus der Benzenyldioxytetrazotsäure ein der Säurefällung entsprechendes Product bilden, welches aber so leicht löslich ist, dass es sich nicht ausscheidet.

Rubamidid, $C_8H_9N_3O$.

Anders als bei der eben geschilderten Ueberführung in Amidinsalz verhält sich die Säurefällung, wenn man sie zuerst aus der Lösung, aus welcher sie ausgefallen ist, in der bereits beschriebenen Weise isolirt und dann mit soviel ganz verdünntem Ammoniakwasser verreibt, dass eben alkalische Reaction eintritt. Dabei bleibt eine rothe Verbindung ungelöst, während p-tolenyldioxytetrazotsaures Ammoniak in Lösung geht. Gelegentlich wurde auch eine geringe Gasentwicklung beobachtet, die anscheinend unwesentlich war.

¹⁴⁾ Seite 344.

Die ungelöste rothe Verbindung hat die nämliche Zusammensetzung wie das p-tolenyldioxytetrazotsaure p-Tolenylamidin.

Sie wurde auch erhalten, als die Säurefällung mit einer wässrigen Lösung von Anilin verrieben wurde; Ammoniak und Anilin scheinen also nicht specifisch verschieden, sondern beide nur als Basen zu wirken.

Analysirt wurden drei etwas verschieden bereitete Präparate:

1) War mit Ammoniak bereitet, mit Wasser gewaschen und durch Liegen an der Luft getrocknet; dabei wurde die Farbe heller roth.

1,26 g verloren nach 18 Stunden 0,1055 g.

„ 20 „ 0,108 g.

„ 40 „ noch 0,01 g.

„ $3\frac{3}{4}$ Tagen „ 0,0165 g.

Das Präparat roch jetzt etwas nach Tolunitril, wurde aber doch analysirt, weil der Gewichtsverlust schliesslich während zweier Tage nur circa 1 pC. betrug.

0,1144 g gaben 0,2493 CO_2 und 0,0652 H_2O .

0,1092 g „ 23,8 ccm Stickgas bei $8,5^\circ$ und 759 mm Druck.

2) Das Präparat, ebenfalls mit Ammoniak bereitet, wurde nach dem Waschen mit Wasser möglichst vollständig mechanisch von letzterem befreit, sodann in wasserfreiem Aether vertheilt, nach dem Abfiltriren mit letzterem gewaschen, dann getrocknet.

0,1218 g gaben 0,2611 CO_2 und 0,0658 H_2O .

0,11 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

3) Mit Anilinwasser bereitet.

0,0721 g gaben 0,1588 CO_2 und 0,0394 H_2O .

0,0756 g „ 17,2 ccm Stickgas bei $10,5^\circ$ und 752,4 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_5\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	58,9	59,4	58,5	58,9
H	5,5	6,3	6,0	6,1
N	25,8	26,3	25,6	26,9

Da die Verbindung bei verschiedenen Darstellungen von gleicher Zusammensetzung erhalten wird, da auch ihre Eigenschaften der Annahme, dass sie einheitlich ist, nicht entgegenstehen, soll sie als *Rubamidid* bezeichnet werden; der Name soll gleichzeitig ihre Farbe und ihre Beziehung zum p-tolenyl-

dioxytetrazotsäuren p-Tolenylamidin ausdrücken. Sie hat dieselbe Zusammensetzung wie das letztere Salz, aber ganz andere Eigenschaften. Ein Grund, die einfache Formel $C_8H_9N_3O$ zu verdoppeln, liegt beim Rubamidid nicht vor.

Die von dem mit Ammoniak bereiteten Rubamidid abfiltrirte Lösung wurde bei circa 60° eingedampft; es blieb eine nahezu farblose Substanz übrig, welche beim Waschen mit Aether eine kleine Menge eines Körpers abgab, der nach Verhalten und Schmelzpunkt (175°) p-Toluylsäure war; aus 10 g des Verdampfungsrückstandes wurden nur 0,3 g desselben erhalten. Der mit Aether ausgezogene Rückstand gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol büschelförmige Nadeln von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des p-tolenyldioxytetrazotsäuren Ammoniaks.

0,2535 g gaben 0,4242 CO_2 und 0,131 H_2O .

0,1875 g „ 55,4 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Berechnet für $C_8H_8N_4O_2.NH_3$	Gefunden
C	45,9	45,6
H	5,3	5,7
N	33,5	33,2

Eine quantitative Bestimmung, bei welcher ermittelt werden sollte, welche Mengen von Rubamidid und p-tolenyldioxytetrazotsäurem Ammoniak sich aus einer gegebenen Menge von dioxytetrazotsäurem Kalium bilden, mag angeführt werden, obwohl sie nicht genau ausgefallen ist. Eine 2,3 pC. enthaltende Kaliumsalzlösung kam zur Verwendung; von derselben wurden 2160 ccm in neun einzelnen gleichen Portionen verbraucht, indem daraus Säurefällungen dargestellt und diese sofort auf Rubamidid weiter verarbeitet wurden. Die einzelnen Versuche ergaben: 0,96; 0,782; 0,948; 0,45; 1,057; 1,16; 1,1038 und 0,95 g, zusammen 8,328 g Rubamidid. Aus den vom Rubamidid abfiltrirten, vereinigten, ammoniakalischen Mutterlaugen wurden 9,7 g dioxytetrazotsäures Ammoniak und 0,3 g p-Toluylsäure erhalten.

Die verarbeiteten 2160 ccm Kalisalz Lösung enthielten 49,7 g Kaliumsalz; nach Abscheidung der Säurefällung wurde das Filtrat regelmässig mit Kalilauge neutralisirt. Aus den vereinigten Filtraten wurden 33 g wasserhaltiges = 30,6 g wasserfreies Kaliumsalz zurückerhalten. Demnach sind 19,1 g Kaliumsalz zersetzt worden.

Die Bestimmung erweist sich insofern als nicht genau, als zur Bildung von 8,3 g Rubamidid, 9,7 g dioxytetrazotsaurem Ammoniak und 0,3 g *p*-Toluylsäure nicht 19,1, sondern 22,9 g Kaliumsalz erforderlich sind. Die Aufklärung des Fehlers erschien vorläufig nicht wichtig genug, um die Wiederholung des Versuches mit dem schwer zu beschaffenden Material zu veranlassen.

Eigenschaften und Verhalten des Rubamidids.

Rubamidid ist ein rother, anscheinend amorpher Körper, der nicht umkrystallisirt werden konnte. Da es die Zusammensetzung des *p*-tolenylldioxytetrazotsauren *p*-Tolenylamidins hat, so konnte die Frage aufgeworfen werden, ob es nicht Amidinsalz sei, welches nur durch geringe Mengen einer rothen Substanz verunreinigt sei. Das ist aber ausgeschlossen durch die ganz verschiedenen Eigenschaften. Rubamidid im Schmelzröhrchen erhitzt explodirt ziemlich heftig bei 60—65°, das Amidinsalz verpufft ruhig bei circa 190°. Letzteres lässt sich aus kochendem Wasser und aus kochendem Alkohol ohne Zersetzung umkrystallisiren; Rubamidid löst sich nicht in Wasser, wird aber durch dasselbe in der Kälte langsam, bei 60—70° rasch zersetzt; es löst sich mit rother Farbe in Alkohol, die Farbe verblasst aber bald unter Zersetzung des Rubamidids; es bildet sich ein geringer farbloser Niederschlag, der Amidinsalz zu sein scheint, während Tolunitril im Alkohol gelöst bleibt. Rubamidid ist unlöslich in Aether; bei längerer Berührung mit Aether tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein; das Ungelöste wird farblos, der überstehende Aether violettroth; beim Verdunsten des mit Salzsäure angesäuerten

Aethers bleibt ein Rückstand, aus welchem sich salzsaures p-Tolonylamidin ausziehen lässt.

Rubamidid giebt mit alkoholischer Kalilauge unter Gasentwicklung reichlich Tolunitril neben geringen Mengen von dioxytetrazotsaurem Kalium.

Rubamidid verflüchtigt sich bei längerem Liegen an der Luft zum grössten Theile, wahrscheinlich zersetzt; das Amidinsalz ist beständig.

Zersetzung des Rubamidids durch warmes Wasser.

Beim Erwärmen des Rubamidids mit Wasser auf 60—70° zerfällt der grösste Theil unter Bildung von Tolunitril und Stickstoff; ein kleinerer Theil wird ohne Aenderung der Zusammensetzung als p-tolenyldioxytetrazotsaures Amidin wieder erhalten. Bei dieser Zersetzung wurde zuerst neben dem bereits früher beobachteten rhombischen Amidinsalze das rectanguläre Salz¹⁵⁾ erhalten.

Die Zersetzungsproducte des Rubamidids durch Wasser wurden in zwei Versuchen quantitativ bestimmt.

Erster Versuch. 2,7 g Rubamidid wurden in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kölbchen auf 60—70° erhitzt. Es entwickelten sich 316 ccm = 0,39 g Stickstoff, während die Rothfärbung verschwand. Aus der nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltrirten Lösung krystallisirten nach längerem Stehen 0,062 g rectanguläres Amidinsalz; die Mutterlauge zur Trockne verdunstet gab noch 0,19 g, welche ebenfalls als Amidinsalz angesehen wurden. Der beim Kochen mit Wasser ungelöst gebliebene Antheil gab an Aether p-Tolunitril ab. Das vom Aether nicht Gelöste wurde mit Alkohol bei 45° behandelt; aus der Lösung krystallisirten beim Erkalten 0,043 g Amidinsalz nebst Spuren einer schwach röthlich gefärbten Substanz, von welcher nur festgestellt werden konnte, dass sie im Schmelzröhrchen bei 145° explodirte. Der vom Alkohol

¹⁵⁾ Vergl. oben Seite 350 und 351. Die dort mitgetheilte Analyse Nr. II bezieht sich auf das aus Rubamidid erhaltene rectanguläre Salz.

nicht gelöste Theil wurde in kochendem Wasser gelöst; beim Erkalten krystallisirten 0,32 g rhombisches Amidinsalz; beim Verdunsten der Mutterlauge blieben noch 0,09 g übrig.

Demnach sind im Ganzen 0,705 g Amidinsalz erhalten worden, welche einer gleichen Menge Rubamidid entsprechen. Ausserdem 0,39 g Stickstoff. Nimmt man an, dass letzterer nach der Gleichung

entstanden ist, so entsprechen 0,39 g Stickstoff 2,27 g Rubamidid. Demnach entsprechen die Zersetzungsproducte 2,975 g Rubamidid, während 2,7 g angewandt waren.

Die quantitative Bestimmung des bei diesem Versuche gebildeten Tolunitrils misslang, weil nicht darauf geachtet wurde, dass dasselbe sich, sei es für sich, sei es mit Aetherdämpfen, rasch verflüchtigt¹⁶⁾.

Zweiter Versuch. Bei diesem wurde der entwickelte Stickstoff nicht bestimmt. Da das Rubamidid leicht an die Oberfläche des Wassers steigt und sich schlecht benetzt, wurde dasselbe in ein Beutelchen von Leinwand gebunden, letzteres beschwert und dadurch unter Wasser gehalten. Das Gefäss, in welchem die Zersetzung vor sich ging, wurde mit einem Uhrglase bedeckt, welches mit Eis gefüllt war; verflüchtigtes Nitril setzte sich an demselben ab. Das mit Aether ausgezogene Nitril wurde sofort nach dem Verdunsten des Aethers gewogen; im Uebrigen war das Verfahren im Wesentlichen wie bei dem ersten Versuche.

5,4 g Rubamidid gaben 3,12 g Tolunitril, welche zu ihrer Bildung 4,35 g Rubamidid brauchen, neben 0,72 g rhombischem

¹⁶⁾ Um die gerade bei diesen Versuchen beobachtete Flüchtigkeit des Nitrils genauer zu bestimmen, wurden 0,3255 g Nitril in 25 ccm Aether gelöst, und die Lösung bei 23° der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand wog nach fünf Stunden 0,2355 g, nach 24 Stunden 0,11 g; nach weiteren 24 Stunden war nur noch ein minimaler Rest übrig.

und 0,2 g rectangulärem Amidinsalze. Demnach entsprechen die Zersetzungsproducte 5,27 g Rubamidid, während 5,4 g angewandt waren. Die Differenz kann durch Verflüchtigung von Nitril bedingt sein. Nimmt man an, dass die ganze Menge des Rubamidids, welche nicht in der Form von Amidinsalz erhalten wurde, unter Bildung von Nitril zerfallen ist, so erstreckt sich dieser Zerfall auf $5,4 - 0,92 = 4,48$ g Rubamidid, welche nach der oben angegebenen Gleichung 0,77 g Stickstoff liefern mussten; bei dem ersten Zersetzungsversuche wurden 0,39 g Stickstoff aus 2,7 g Rubamidid erhalten; dies entspricht 0,78 g aus den beim zweiten Versuche angewandten 5,4 g Rubamidid.

Nach diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass beim Erwärmen mit Wasser auf circa 70° jedenfalls die Hauptmenge des Rubamidids gemäss der Gleichung

zerfällt. Ein kleinerer Theil — bei dem letzten Versuche etwa $\frac{1}{6}$ — wird als p-tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin wieder erhalten. Es kann zweifelhaft erscheinen, ob dieses Amidinsalz durch Umwandlung aus dem gleichzusammengesetzten Rubamidid während der Reaction entstanden ist, oder ob es bereits vor der Zersetzung in dem Rubamidid enthalten war, so dass letzteres nicht als ganz einheitliche Verbindung zu betrachten wäre. Bei der gleichen procentischen Zusammensetzung beider Verbindungen und der Unbeständigkeit des Rubamidids gegen Lösungsmittel ist eine Entscheidung dieser Frage einstweilen nicht erfolgt. Ist die als Rubamidid bezeichnete Substanz ein Gemenge, dessen Nebenbestandtheil p-tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin ist, so ist eben der Hauptbestandtheil dieses Gemenges, welcher beim Kochen mit Wasser in p-Tolunitril, Stickstoff und Wasser zerfällt, als Rubamidid zu bezeichnen.

Die freiwillige Zersetzung des Rubamidids beim Liegen an der Luft erfolgt wahrscheinlich in der nämlichen Weise wie die Zersetzung beim Erwärmen mit Wasser. Von 0,92 g Rubamidid war nach vier Wochen ein Rückstand von 0,36 g ge-

blieben, der sich wie p-tolenyldioxytetrazotsaures Amidin verhielt. Der verflüchtigte Theil wird wohl in Tolunitril, Wasser und Stickstoff zerfallen sein.

Zersetzung des Rubamidids mit alkoholischer Kalilauge.

Beim Verreiben von Rubamidid mit alkoholischer Kalilauge wurde in kurzer Zeit keine merkliche Einwirkung beobachtet, so lange auf zwei Moleküle Rubamidid nicht mehr als ein Molekül Aetzkali kam. Als die zwei Molekülen Aetzkali entsprechende Menge von Lauge zugesetzt war, wurde die Masse bräunlich und dünnflüssiger; neben Nitrilgeruch trat starke Gasentwicklung ein, so dass der ganze Inhalt der Reibschale schaumartig wurde; nach ungefähr 15 Minuten blieb eine schwach bräunliche Flüssigkeit übrig, in welcher weissliche Flocken schwammen. Letztere zeigten abfiltrirt und getrocknet die Eigenschaften des Kaliumsalzes der Dioxytetrazotsäure; die Menge des gebildeten Salzes war gering. Im Filtrat von demselben wurde hauptsächlich Tolunitril gefunden. Demnach scheint auch diese Zersetzung nicht wesentlich anders zu verlaufen, als diejenige durch heisses Wasser.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass p-tolenyldioxytetrazotsaures p-Tolenylamidin und Rubamidid trotz gleicher procentischer Zusammensetzung durchaus verschiedene Verbindungen sind. Trotzdem können beide unter ganz ähnlichen Bedingungen sich bilden; wird die Säurefällung in der Flüssigkeit, in welcher sie sich gebildet hat, mit Ammoniak behandelt, so entsteht *unter vorübergehender Rothfärbung* das Amidinsalz, während die abfiltrirte und gewaschene Säurefällung mit Ammoniak Rubamidid giebt. Darnach erscheint es nicht ausgeschlossen, dass beide Verbindungen unter gewissen Umständen gegenseitig in einander übergehen.

Beide haben die empirische Zusammensetzung eines Mononitroso-p-tolenylamidins. Lossen und Mierau¹⁷⁾ haben

¹⁷⁾ Diese Annalen **263**, 84.

bereits hervorgehoben, dass sie das benzenyldioxytetrazotsäure Benzenylamidin zuerst für ein Mononitrosobenzenylamidin gehalten haben. Die Eigenschaften schliessen eine Deutung für dieses Salz aus und natürlich auch für analog zusammengesetzte. Eher kann die Ansicht als zulässig erscheinen, dass das Rubamidid *Mononitroso-p-tolenylamidin* ist. Die Nitrite der Amidine zersetzen sich, trocken erhitzt, in Nitril, Stickstoff und Wasser¹⁸⁾:

Fasst man das Rubamidid als ein Mononitrosoamidin auf, so erscheint es als ein Zwischenproduct zwischen dem Nitrit des Amidins und dessen letzten Zersetzungsproducten, welches weiter zerfallen kann unter Bildung der letzteren:

Derselbe Körper kann aber auch möglicher Weise ein labiles Zwischenproduct zwischen dem Amidin und der Dioxytetrazotsäure sein und sowohl bei der Bildung der Dioxytetrazotsäure aus dem Amidin, als bei der nachgewiesenen Rückbildung des Amidins aus der Dioxytetrazotsäure eine Rolle spielen gemäss der umkehrbaren Gleichung

¹⁸⁾ Diese Annalen **265**, 133, 147, 167.

3. Phenylglycolenyl- und Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure;

von Franz Bogdahn¹⁹⁾.

Clemens Lossen²⁰⁾ hat die mit der p-Tolenyldioxytetrazotsäure metamere Phenäthyldioxytetrazotsäure,

beschrieben, welche aus dem Phenyllessigsäurenitril dargestellt wurde, also aus einer Verbindung, in welcher das Cyanradical nicht unmittelbar mit einem Kohlenstoffatome des Benzolkerns verbunden ist, sondern sich in der Seitenkette befindet. Der Ausgangspunkt für die folgende Untersuchung war ebenfalls eine solche Verbindung, das Mandelsäure- oder Phenylglycol-säurenitril, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CN}$.

Der Imidoäther und das Amidin, welche aus demselben in der bekannten Weise entstehen, sind bereits von C. Beyer²¹⁾ beschrieben worden. Es erwies sich vortheilhaft, die von ihm angewandte Darstellungsmethode etwas abzuändern. Wird der salzsaure Imidoäther durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemisch von Mandelsäurenitril und Alkohol dargestellt, so erstarrt er zu einer sehr harten, schwer zu zerkleinernden Masse. Durch Einleiten von Salzsäure in ein mit absolutem Aether stark verdünntes Gemisch von Nitril und Alkohol scheidet sich der salzsaure Imidoäther so aus, dass er durch Waschen mit absolutem Aether in ein farbloses Krystallpulver übergeht, welches durch Trocknen über Aetzkali im Vacuum von den letzten Resten der Salzsäure befreit wurde. Der abgesaugte, Salzsäure enthaltende Aether kann zur Darstellung neuer Mengen verwendet werden.

Zur Darstellung des salzsauren Amidins löst Beyer den salzsauren Imidoäther in Alkohol (in welchem er nach Beyer's Angaben nur in der Wärme ziemlich leicht löslich ist), ver-

¹⁹⁾ „Ueber die Phenylglycolenyldioxytetrazotsäure und einige Abkömmlinge derselben“; Dissertation, Königsberg 1892.

²⁰⁾ Diese Annalen **263**, 92.

²¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **31**, 386 ff.

setzt mit alkoholischem Ammoniak, dampft die Lösung, nachdem sie eine Zeit lang erwärmt worden ist, auf ein kleines Volumen ein und fällt dann mit Aether. Bessere Ausbeuten unter wesentlicher Ersparniss von Alkohol und Aether werden erhalten, wenn man den fein gepulverten, salzsauren Imidoäther unter Umschütteln allmählich in überschüssiges, alkoholisches Ammoniak einträgt. Auch so wird der salzsaure Imidoäther in salzsaures Amidin verwandelt, welches sich röthlichgelb färbt, während die überstehende Lösung dunkelroth wird. Nachdem die Masse ein gleichmässiges Aussehen angenommen hat, wird das salzsaure Amidin abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann mit Aether gewaschen, bis es weiss ist und so als feinkrystallinisches Pulver erhalten.

0,8927 g gaben 0,684 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{10}N_2O.HCl$	
Cl	19,0	18,9

Die Analyse beweist, dass das Amidinsalz bei Anwendung von reinem, salzsaurem Imidoäther frei von Chlorammonium erhalten wird, obwohl nur ein kleiner Theil des salzsauren Imidoäthers gelöst war.

Aus dem alkoholischen Filtrat, welches bei Bereitung des Salzes erhalten wird, können durch Aether noch Reste desselben gefällt werden.

*Salpetersaures Phenylglycolenylamidin*²²⁾, $C_8H_{10}N_2O.HNO_3$, wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des sogleich zu beschreibenden dioxylettrazotsauren Amidins erhalten; es bildet bei 154° unter Zersetzung schmelzende, anscheinend rhombische oder monokline Krystalle. Das Salz enthielt eine geringe Menge Asche, die aber das Resultat der Analyse nicht wesentlich beeinflusst.

0,165 g gaben 0,2713 CO₂ und 0,0705 H₂O.

0,1912 g „ 31 ccm Stickgas bei 7,5° und 750 mm Druck.

²²⁾ Beyer gebraucht den synonymen Namen Phenylxyacetamidin.

	Berechnet	Gefunden
C	45,1	44,8
H	5,2	4,7
N	19,7	19,4

Phenylglycolenyldioxytetrazotsäure.

Die freie Säure konnte ebenso wenig wie andere Dioxytetrazotsäuren erhalten werden. Von ihren Salzen wurde, wie bei allen Dioxytetrazotsäuren, zuerst das entsprechende Amidinsalz dargestellt.

Phenylglycolenyldioxytetrazotsaures Phenylglycolenylamidin,

Die Erzielung guter Ausbeuten hängt wesentlich ab von der Temperatur und Concentration der bei der Darstellung verwendeten Lösungen. Auf ein Molekül des salzsauren Amidins wurden vier Moleküle Kaliumnitrit und etwa ein Molekül Salpetersäure angewandt. Das salzsaure Amidin wurde in zehn Theilen Wasser von 30° gelöst, darauf der grössere Theil des Kaliumnitrits, ebenfalls in 30° warmer Lösung, und etwas Salpetersäure zugegeben, damit sich nicht salpetrigsaures Amidin ausscheidet, dann der Rest des Kaliumnitrits und der Salpetersäure in abwechselnden Portionen. Sollte sich salpetrigsaures Amidin ausscheiden, so wird dasselbe durch gelindes Erwärmen gelöst. Unter langsamer Gasentwicklung bildet sich nach einigen Stunden eine schaumige Masse; nach 24stündigem Stehen war die Ausscheidung beendet; das abfiltrirte, mit wenig Alkohol und Aether gewaschene Product zeigte aber unter dem Mikroskop kein einheitliches Aussehen und hatte auch nicht die Zusammensetzung des erwarteten dioxytetrazotsauren Amidins; neben diesem enthielt es noch salpetersaures Phenylglycolenylamidin, das mit Wasser ausgezogen und bei langsamem Verdunsten der Lösung in Krystallen erhalten werden konnte. Seine Analyse ist bereits mitgetheilt.

Das nun reine dioxytetrazotsaure Amidin ist ein krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, löslich in

Alkohol; obwohl es beim Erhitzen lebhaft verpufft, konnte es mit viel fein gepulvertem Kupferoxyd gemischt doch der Elementaranalyse unterworfen werden.

0,129 g gaben 0,2526 CO_2 und 0,0625 H_2O .

0,102 g „ 20 ccm Stickgas bei 8° und 765 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	53,6	53,4
H	5,0	5,3
N	23,5	23,8

Kaliumsalz, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3\text{K}$.

Zur Darstellung wird das Amidinsalz zuerst mit etwas Alkohol angefeuchtet, dann mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verrieben. Das ungelöst bleibende Kaliumsalz wird abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen²³⁾; so wird es als weisses Pulver erhalten; es kann aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur umkrystallisirt werden; durch Erhitzen der Lösung erfolgt Zersetzung.

Das trockne Salz ist äusserst explosiv; es zersetzt sich mit scharfem Knall beim Erhitzen, Reiben oder Berühren mit concentrirter Schwefelsäure. Man arbeite mit dem mit Wasser oder Alkohol angefeuchteten Salze.

Zur Kaliumbestimmung wurde eine kleine Menge feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht, darauf im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure abgedampft.

0,1876 g gaben 0,066 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
K	15,9	15,8

5 ccm einer bei 17° gesättigten wässrigen Lösung des Salzes hinterliessen beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0,3185 K_2SO_4 . Demnach enthalten 100 ccm der Lösung 18 g Kaliumsalz der Dioxytetrazotsäure.

²³⁾ Das im alkoholischen Filtrat enthaltene freie Amidin kann durch Einleiten von salzsaurem Gas grösstentheils als Chlorhydrat gefällt werden; Zusatz von Aether scheidet den Rest aus.

Baryumsalz, $(C_8H_7N_4O_3)_2Ba$. — Scheidet sich aus concentrirter wässriger Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz von Chlorbaryumlösung sofort aus, krystallisirt dagegen allmählich in rosettenförmigen Krystallaggregaten, wenn äquivalente Mengen beider Salze in verdünnten Lösungen zusammengegeben werden. Er ist weniger explosiv als das Kaliumsalz.

0,265 g gaben 0,1122 $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24,9	24,9

Silbersalz, $C_8H_7N_4O_3Ag$. — Fällt aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Zusatz von Silberlösung als weisse, voluminöse Masse, die sich im Lichte schnell dunkel färbt. — Die Analyse wurde zuerst in der Weise versucht, dass das Salz im Porzellantiegel mit Salpetersäure und Salzsäure eingedampft wurde; obgleich ein grosser Ueberschuss von Säure zugegeben war, erfolgte beim Eindampfen eine heftige, von Feuererscheinung begleitete Explosion. Deshalb wurde das Salz mit Alkohol und Aether übergossen und das Silber als Chlorsilber abgeschieden und abfiltrirt.

0,4647 g gaben 0,2103 $AgCl$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	34,3	34,1

Anilinsalz, $C_8H_8N_4O_3 \cdot C_6H_7N$. — Wurde aus seinen Lösungen in weissen Blättchen erhalten, die sich aber so leicht unter Verbreitung von Anilingeruch braun färbten, dass nur ein im ersten Stadium dieser Zersetzung befindliches Salz zur Analyse zu Gebote stand. Es verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

0,163 g gaben 0,334 CO_2 und 0,079 H_2O .

0,1062 g „ 21 cem Stickgas bei 9° und 767 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	56,0	55,9
H	4,7	5,4
N	23,3	24,0

Durch *Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz* wurde ein Aethylester der Dioxytetrazotsäure ebenso wenig wie bei

anderen Dioxytetrazotsäuren erhalten. Das Salz wurde in einer fest verschlossenen Flasche mit wasserfreiem Aether und der berechneten Menge Jodäthyl behandelt, bis das gebildete Jodsilber gleichmässig gelblichweiss war. Beim Oeffnen der Flasche zeigte sich starker Druck. Die unter möglichstem Ausschluss feuchter Luft filtrirte Lösung hinterliess beim Verdunsten über Schwefelsäure eine braunrothe, dickölige Flüssigkeit, welche weder Jod noch Stickstoff enthielt. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{10}O_3$.

0,2914 g gaben 0,7192 CO_2 und 0,1545 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Gefunden
C	67,4	67,3
H	5,6	5,9

Seiner Formel nach könnte der Körper der Ester der *Phenylglyoxylsäure* (Benzoylameisensäure), $C_6H_5.CO.CO.OC_2H_5$, sein. Aus dem Folgenden ergibt sich, dass die Phenylglycolenyldioxytetrazotsäure zur Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure oxydirt werden kann; deshalb scheint die Bildung des genannten Esters unter den Versuchsbedingungen nicht unmöglich.

Zersetzungen der Phenylglycolenyldioxytetrazotsäure.

Beim *Kochen der Lösungen des Kaliumsalzes* zerfällt das Salz in mandelsaures Kalium und Stickstoff:

13,7 g einer Lösung, welche 0,95 Kaliumsalz enthielten, gaben 190 ccm Stickgas bei $12,5^0$ und 753 mm Druck, entsprechend 23,4 pC. N, während das Kaliumsalz 22,8 pC. N enthält.

Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung feine Krystallblättchen aus, allmählich erstarrte das Ganze zu einer filzartigen Masse. Dieselbe wurde filtrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt. Das ausgeschiedene Silbersalz schwärzte sich leicht am Lichte und konnte durch Umkrystallisiren aus Wasser in Nadelchen erhalten werden.

0,2458 g gaben 0,1336 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7O_3Ag$	
Ag	41,7	40,0

Die *Zersetzung der freien Säure*, das heisst die in einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des Kaliumsalzes eintretende Zersetzung verläuft ähnlich derjenigen anderer Dioxytetrazotsäuren. 2,27 g Kaliumsalz, gelöst in 23 g Wasser, gaben bei allmählichem Zutropfen von circa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Kälte 244, bei darauf folgendem Erwärmen noch 144, im Ganzen also 288 ccm Gas, gemessen bei 14° und 771 mm Druck. Entspricht die Zersetzung der Gleichung²⁴⁾

so müssen die Gase drei Volumen Stickstoff auf zwei Volumen Stickoxyd und $\frac{2}{3}$ vom ganzen Stickstoffgehalt des Kaliumsalzes enthalten. Letzteres enthält 22,8 pC. Stickstoff, demnach kämen auf die entwickelten Gase 15,2 pC. Die gefundene Gasmenge entspricht 16,4 pC., wenn die Annahme gemacht wird, dass sie drei Moleküle Stickstoff auf zwei Moleküle Stickoxyd enthalten.

Eine zweite Portion des Kaliumsalzes wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit nach Beendigung der Zersetzung mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten desselben blieben ein Oel vom Aussehen und Verhalten des Mandelsäurenitrils und kleine rhombische Täfelchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzp. 131° und den Stickstoffgehalt des Mandelsäureamids zeigten.

0,2602 g gaben 21 ccm Stickgas bei 13° und 768 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_7O_2.NH_2$	
N	9,3	9,6

Nach C. Beyer schmilzt Mandelsäureamid bei 132°.

²⁴⁾ Vergl. Seite 342.

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf das Kaliumsalz liefert die weiter unten beschriebene Phenylglycolenyloxy-tetrazotsäure.

Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure.

Phenylglyoxenyldioxytetrazotsaures Kalium, $C_6H_5.CO.CN_4O_2K$. Dieses Salz entsteht durch Oxydation des phenylglycolenyl-tetrazotsauren Salzes mit Kaliumpermanganat. Da in der Kälte keine sichtliche Einwirkung stattfand, wurde zu einer auf 40° erwärmten Lösung von 20 g phenylglycolenyldioxytetrazotsaurem Kalium in 300 ccm Wasser eine auf 60° erwärmte Lösung von 12 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser unter Umschütteln zugetropft; weitere Mengen von Permanganat wurden bei 50° nicht entfärbt. Im Filtrat vom Manganhyperoxyd schieden sich beim Erkalten nach vier Stunden büschelförmig gruppierte, lange Nadeln ab, die abfiltrirt seidenglänzend weiss aussahen, sich im Exsiccator allmählich gelbgrün färbten und auch mit Wasser eine gelbgrüne Lösung gaben.

Der Körper ist ein Kaliumsalz, welches beim Erhitzen auf dem Platinblech und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure heftig explodirt, weniger leicht beim Reiben.

0,3285 g gaben 0,1168 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
K	16,0	16,0

Da das phenylglycolenyldioxytetrazotsaure Kalium 15,9 pC. Kalium enthält, so entscheidet diese Kaliumbestimmung nichts bezüglich der Zusammensetzung. Letztere ergibt sich aus der Analyse des gleich zu erwähnenden Silbersalzes.

Abgesehen davon sind aber auch die Eigenschaften des phenylglycolenyldioxytetrazotsauren Kaliums wesentlich verschieden von denjenigen seines Oxydationsproductes. Wie bereits angeführt wurde, enthalten 100 ccm der bei 17° gesättigten Lösung des ersteren Salzes 18 g Salz; die Löslichkeit des phenylglyoxenyltetrazotsauren Salzes ist weit geringer.

20 ccm der bei 17° gesättigten Lösung gaben 0,0645 K_2SO_4 .

Demnach enthalten 100 ccm 0,9 g dioxytetrazotsaures Salz.

Das phenylglyoxenyldioxytetrazotsaure Kalium schmeckt adstringirend süß; eine Lösung von einem Theil in 7000 Theilen Wasser konnte noch deutlich als süß erkannt werden.

Phenylglyoxenyldioxytetrazotsaures Silber, $C_6H_5.CO.CN_4O_2Ag$, fiel auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Kaliumsalzes als voluminöser, schwach gelblichbrauner Niederschlag. Es ist ebenfalls explosiv, lässt sich aber der Elementaranalyse unterwerfen. Die Formel dieses Salzes, $C_8H_5N_4O_3Ag$, differirt von derjenigen des phenylglycolenyldioxytetrazotsauren Silbers, $C_8H_7N_4O_3Ag$, nur um zwei Atome Wasserstoff; letzteres enthält 2,2, ersteres 1,6 pC. Wasserstoff. Im Hinblick darauf ist die Analyse Nr. III mit ganz besonderer Sorgfalt gemacht.

- I. 0,1557 g gaben 0,1768 CO_2 und 0,0328 H_2O .
- II. 0,1858 g „ 0,2099 CO_2 „ 0,0364 H_2O .
- III. 0,2144 g „ 0,2397 CO_2 „ 0,0351 H_2O .
- IV. 0,2120 g „ 33 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.
- V. 0,2721 g „ 0,1241 $AgCl$.

	Berechnet für $C_8H_5N_4O_3Ag$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	30,7	31,0	30,8	30,5	—	—
H	1,6	2,3	2,2	1,8	—	—
N	17,9	—	—	—	17,9	—
Ag	34,5	—	—	—	—	34,3

Zersetzung des phenylglyoxenyldioxytetrazotsauren Kaliums.

Diese Zersetzung ist so charakteristisch, dass sie neben der Bildungsweise des Salzes einen sichereren Beweis für die Natur desselben erbringt als durch die Analysen der Salze zu erhalten ist. Kocht man das Salz mit Wasser, so treten neben Stickstoff und Stickoxyd Benzoësäure und Blausäure auf. Zur quantitativen Bestimmung wurde die bei der Zersetzung gebildete Blausäure durch einen langsamen Wasserstoffstrom in eine Lösung von Silbernitrat geführt, welche etwas erwärmt war, weil das Cyansilber sich dadurch besser zusammenballt. So zersetzt gaben 0,3643 g Kaliumsalz 0,187 $AgCN$, welche beim

Glühen 0,1509 Ag hinterliessen; 0,187 g AgCN enthalten 0,1507 Ag. Demnach sind 10 pC. vom Gewichte des Kaliumsalzes als Cyan erhalten worden, während 10,7 erhalten werden müssten, wenn aus einem Molekül des Salzes ein Molekül Blausäure entsteht.

Nach beendigter Zersetzung wurde der erhaltenen Lösung Silbernitrat zugesetzt; der entstandene Niederschlag von benzoösaurem Silber löste sich beinahe vollständig in kochendem Wasser und schied sich beim Erkalten wieder ab.

0,5872 g gaben 0,3665 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Ag	47,2	47,0

Die Interpretation dieser Zersetzung ist einfach: Das Kaliumsalz der Phenylglyoxenyldioxytetrazotsäure zersetzt sich zunächst so, wie die übrigen Dioxytetrazotsäuren sich zersetzen, wenn sie frei gemacht werden; es entsteht neben Stickstoff und Stickoxyd das Nitril der Benzoylameisensäure, $C_6H_5.CO.CN$. Letzteres wird dann unter dem Einflusse des Wassers und Alkalis weiter zersetzt in Benzoösaure und Blausäure²⁵⁾.

4. β -Naphtenyldioxytetrazotsäure;

von *Gustav Grabowski*²⁶⁾.

Salzsaures β -Naphtenylamidin ist bereits von Lohmann²⁷⁾ beschrieben. Giebt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem β -Naphtenylamidin (ein Molekül) Kaliumnitrit (zwei Moleküle), bringt einen etwa entstandenen Niederschlag von

²⁵⁾ Wöhler und Liebig, diese Annalen **3**, 267; Kolbe, diese Annalen **90**, 62.

²⁶⁾ „Ueber die Einwirkung salpetriger Säure auf einige Amidine und über β -Naphtenylamidin“; Dissertation, Königsberg 1892.

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 1486. Das freie β -Naphtenylamidin, von Lohmann als ein im Vacuum zu einer warzenförmigen Masse erstarrendes Oel beschrieben, scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung eines seiner Salze krystal-

β -Naphtenylamidinnitrit durch Zusatz von Wasser und Erwärmen in Lösung, fügt dann die zur Zersetzung der Hälfte des Kaliumnitrits nöthige Menge von concentrirter Salpeter-

linisch aus und kann durch Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen, grossen, blätterartigen Krystallen erhalten werden; bei 145° schmilzt es und bei weiterem Erhitzen zerfällt es glatt in Ammoniak und β -Naphtonitril. Es ist schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und heissem Benzol.

- I. 0,1118 g gaben 0,3185 CO_2 und 0,0605 H_2O .
 0,284 g „ 40 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.
 II. 0,13 g „ 0,3698 CO_2 und 0,068 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{CN}_2\text{H}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	77,6	77,7	77,6
H	5,9	6,0	5,8
N	16,5	16,1	—

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150° wird die Base zersetzt unter Bildung von β -Naphtonsäure (Schmelzp. $182-184^{\circ}$).

- 0,184 g gaben 0,517 CO_2 und 0,0895 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden
C	76,7	76,6
H	4,7	5,4

Beim Kochen mit Amylnitrit am Rückflusskühler wurde nicht ein Nitrosoderivat, sondern β -Naphtonsäureamid erhalten (Schmelzpunkt 192°).

- 0,209 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 22° und 762 mm Druck, entsprechend 8,3 pC. Stickstoff; berechnet 8,2 pC.

Das *salpetrigsaure Salz*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot\text{HNO}_2$, scheidet sich allmählich aus, wenn concentrirte, wässrige Lösungen von Chlorhydrat und Kaliumnitrit vermischt werden. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln; Schmelzp. 122° .

- 0,145 g gaben 0,322 CO_2 und 0,0705 H_2O .
 0,181 g „ 31 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	60,8	60,6
H	5,1	5,4
N	19,4	19,6

säure (oder Salz- oder Schwefelsäure) hinzu, so scheidet sich je nach der Concentration der Lösung entweder sofort oder allmählich eine weisse, schaumartige Masse aus, welche bei längerem Stehen die ganze Flüssigkeit durchsetzt. Die abfiltrirte Substanz wird zunächst zur Entfernung freier Säure mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit mässig warmem Wasser ausgelaugt. Das Ungelöste wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in langen, in einander verfilzten Nadeln erhalten. Diese sind

β-Naphtenyldioxytetrazotsaures β-Naphtenylamidin,

es löst sich kaum in Aether, sehr wenig in kaltem Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol; verpufft im Schmelzröhrchen erhitzt bei 180°; zeigt die Liebermann'sche Reaction der Nitrosokörper.

0,1146 g gaben 0,2767 CO₂ und 0,0538 H₂O.

0,1625 g „ 27,5 ccm Stickgas bei 8° und 769 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C	66,3	65,8
H	4,5	5,2
N	21,1	20,7

Die Ausbeute an diesem Salze war stets nur eine auffallend geringe, trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen,

Das *salpetersaure Salz*, C₁₁H₁₀N₂·HNO₃, wird durch Zusatz von Kaliumnitrat zu der Lösung des salzsauren Salzes erhalten. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; Aether fällt die alkoholische Lösung krystallinisch.

0,2215 g gaben 32 ccm Stickgas bei 8,5° und 776 mm Druck, entsprechend 17,9 pC. Stickstoff; berechnet 18,0 pC.

Das *Chlorplatinat*, (C₁₁H₁₀N₂·HCl)₂·PtCl₄, scheidet sich aus einer alkoholischen Lösung der freien Base durch Zusatz von Platinlösung in feinen, gelblichen, bei 216–217° schmelzenden Nadeln ab.

0,2775 g gaben 0,072 Pt = 25,9 pC; berechnet 26,1 pC.

am besten noch beim Arbeiten mit ziemlich stark verdünnten Lösungen.

Die erhaltene Menge reichte nicht aus zu einer eingehenderen Untersuchung, gestattete indessen die Darstellung noch zweier Salze.

Das *Kaliumsalz*, $C_{11}H_7N_4O_2K$, wurde durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Amidinsalz dargestellt, nach dem Waschen mit Alkohol und Aether aus warmem Wasser umkrystallisirt und so in gelblichen Nadelchen erhalten.

Das Salz explodirt ausserordentlich heftig durch Erhitzen, Schlag, Reiben, Berührung mit concentrirter Schwefelsäure.

0,1342 g gaben 0,043 K_2SO_4 .

	Berechnet	Gefunden
K	14,7	14,4

Das *Silbersalz*, $C_{11}H_7N_4O_2Ag$, fällt durch Silbernitrat aus der Lösung als weisser Niederschlag, der sich am Lichte violett färbt; er wurde mit Alkohol und Aether gewaschen.

Das Salz explodirt ebenfalls sehr leicht, auch durch Berührung mit concentrirten Säuren. Sorgfältig mit viel feinem Kupferoxyd gemischt konnte es verbrannt werden.

I. 0,1055 g gaben 0,1535 CO_2 und 0,0295 H_2O .

0,1252 g „ 18,2 ccm Stickgas bei 22° und 764 mm Druck.

0,112 g „ 0,0475 $AgCl$.

II. 0,098 g „ 0,142 CO_2 und 0,023 H_2O .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	39,4	39,7	39,5
H	2,1	3,1	2,6
N	16,7	16,6	—
Ag	32,2	31,9	—

Es ist bereits erwähnt worden, dass die Ausbeute an β -naphtenyldioxytetrazotsaurem Salz aussergewöhnlich gering war. Im Zusammenhange damit mag hervorgehoben werden, dass es in einzelnen Fällen überhaupt nicht gelungen ist, aus einem Amidin die zugehörige Dioxytetrazotsäure zu erhalten.

So hat Herr Dr. Schneider vergeblich versucht, aus dem bereits von Tafel und Enoch²⁸⁾ beschriebenen *salzsauren Anisensylamidin* eine Dioxytetrazotsäure zu erhalten, obwohl die Versuchsbedingungen im Allgemeinen so gewählt wurden, wie bei der Darstellung anderer Dioxytetrazotsäuren, speciell aber auch noch in Bezug auf Concentration und Temperatur der Lösung und dergleichen mehr verschiedene Abänderungen erfuhren. Aus einem Gemisch von salzsaurem Anisensylamidin und Kaliumnitrit wurde durch Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure *salpetersaures Anisensylamidin*²⁹⁾, durch Zusatz von Schwefelsäure *schwefelsaures Anisensylamidin*³⁰⁾ erhalten.

Als zu einer alkoholischen Lösung des salzsauren Anisensylamidins Amylnitrit und alkoholische Salzsäure gegeben wurde, färbte dieselbe sich in der Kälte allmählich, beim Kochen schneller roth; dann krystallisirten glasglänzende, bei 228—229° schmelzende Prismen aus, welche aber nicht das Verhalten

²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 107. — Tafel und Enoch legen dem Anisensylamidinchlorhydrat die Formel $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4.\text{CN}_2\text{H}_3.\text{HCl}$ bei auf Grund einer Stickstoffbestimmung, welche statt der berechneten 15,0 pC. Stickstoff 14,85 pC. ergab. Das Salz krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

I. 0,403 g verloren bei 100° 0,0351 g.

0,2917 g gaben 0,203 AgCl.

II. 0,926 g „ 0,6565 AgCl.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O.HCl} + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	8,8	8,7	—
Cl	17,3	17,2	17,5

²⁹⁾ Sowohl das so erhaltene, als ein des Vergleichs halber aus dem salzsauren Anisensylamidin und Kaliumnitrat dargestelltes Salz schmilzt bei 181° und krystallisirt in Nadeln, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser wie in Alkohol.

0,2264 g gaben 41 ccm Stickgas bei 17° und 744 mm Druck, entsprechend 20,6 pC. N; die Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O.HNO}_3$ verlangt 19,7 pC.

³⁰⁾ Dieses Salz löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol.

eines dioxytetrazotsauren Salzes zeigten; sie brannten auf dem Platinblech mit russender Flamme ab.

Schliesslich wurden die nitrosen Gase, welche durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Stärke entstehen, in eine abgekühlte alkoholische Lösung des freien *Anisenylamidins*³¹⁾ geleitet. Es schied sich wieder das salpetersaure Salz aus, während gleichzeitig Aldehydgeruch wahrnehmbar wurde.

Diese Beobachtungen sind etwas ausführlicher mitgetheilt worden, um hervorzuheben, dass es in diesem Falle trotz vielfachen Bemühungen nicht gelungen ist, eine Dioxytetrazotsäure zu erhalten. Es ist nicht aufgeklärt, weshalb das Anisenylamidin sich anders als andere Amidine verhält, namentlich auch anders als das demselben in seiner Structur nächstehende *p*-Tolenylamidin³²⁾.

Auch aus Succinamidin und Isophtalamidin sind trotz einiger, von Herrn Grabowski angestellter, freilich nicht besonders weit verfolgter Versuche Dioxytetrazotsäuren bis jetzt nicht erhalten worden.

³¹⁾ Die freie Base, bereits von Tafel und Enoch dargestellt, krystallisiert aus Benzol in weissen, bei 112° schmelzenden Blättchen.

³²⁾ Während die grosse Mehrzahl untersuchter Nitrile in Imidoäther verwandelt werden kann, ist diese Umwandlung nach Pinner (Imidoäther, Seite 63 und 71) weder bei *o*-Tolunitril, noch bei α -Naphtonitril ausführbar.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)