

groß der Wert der spezifischen Drehung der reinen Komplexsalze bzw. ihrer vollständig hydrolysierten Endprodukte anzunehmen ist. Die Erscheinung wird auch dadurch besonders unübersichtlich, daß wenigstens 2 Komplexsalze in Lösung angenommen werden müssen.

Es wäre von großem Interesse, den Vorgang der Multirotation in möglichst einfachen Systemen zu untersuchen und denselben auch rechnerisch zu behandeln.

Berlin, Institut für Zuckerindustrie.

**107. K. A. Hofmann und Rudolf Roth:
Aliphatische Diazosalze.**

[Mitteil. a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Bayrischen Akademie d. Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 22. Februar 1910.)

Wie K. A. Hofmann und H. Arnoldi¹⁾ gezeigt haben, bildet die Überchlorsäure sehr charakteristische, schwer lösliche und höchst explosive, aromatische Diazoniumsalze. Noch bei einer Verdünnung von 1 g *o*-Toluidin auf 300 g Wasser scheiden sich die Nadeln des Diazoniumperchlorates ab, wenn in Gegenwart von freier Überchlorsäure diazotiert wird.

Von aliphatischen Aminen kennt man bis jetzt keine Diazosalze; denn Hantzsch²⁾ hat nachgewiesen, daß das vermeintliche Diazoguanidinonitrat von Thiele³⁾ das Carbamid-imid-azid-Nitrat ist, also keine Diazogruppe, sondern den Rest der Stickstoffwasserstoffsäure enthält im Sinne der Formel $\text{HN:C}=\text{N}_3\text{NH}_2, \text{HX}$.

Hantzsch sagt zum Schusse: »Fette Diazoniumsalze existieren nicht.«

Die Aussichten auf Erfolg waren demnach gering, als wir versuchten, mit Hilfe der Überchlorsäure das dem Azid vielleicht vorausgehende Diazo-guanidin zu fassen; doch lieferte ein in Gegenwart von Überchlorsäure ausgeführter Orientierungsversuch farblose Kryställchen eines sehr explosiven Perchlorates, das beim Kochen mit Wasser Stickstoff entwickelte und mit α -Naphthylamin in alkoholischer Lösung Rotfärbung zeigte, sich also wie ein Diazosalz verhielt.

Die nähere Untersuchung ergab bald, daß man die dem Perchlorat zugrunde liegende Base $\text{C}_5\text{N}_{10}\text{H}_7\text{OH}$ in bester Ausbeute erhält, wenn man nicht, wie Thiele verfuhr, in saurer Lösung und bei

¹⁾ Diese Berichte 39, 3146 [1906]. ²⁾ Ann. d. Chem. 314, 339 [1901].

³⁾ Ann. d. Chem. 270, 46 [1892].

ca. 40° operiert, sondern wenn man Amidoguanidinnitrat ohne Säurezusatz in der Kälte mit der gleichmolekularen Menge Nitrit diazotiert. Das leicht und völlig gefahrlos zu gewinnende Produkt ist ein sehr beständiger Körper, der erst bei 140° verpufft und farblose, in Wasser unlösliche, sehr charakteristische Krystalle bildet. Mit starken Säuren entstehen gut krystallisierbare Salze wie $C_2N_{10}H_7\cdot Cl$, $C_2N_{10}H_7\cdot ClO_4$, $C_2N_{10}H_7\cdot NO_3$, die durch Wasser weitgehend hydrolysiert werden, mit absolut-alkoholischen Lösungen von α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, m -Phenyldiamin langsam, aber ausgiebige Färbung erzeugen und beim Kochen mit Wasser nahezu 4 Atome Stickstoff abspalten. Wahrscheinlich bildet eine Diazoamidokette den Zusammenhang zwischen den zwei Kohlenstoffatomen, während eine Diazohydratgruppe $.N:N.OH$ salzbildend wirkt. Wir sind geneigt, für diese letztere die Struktur eines Isodiazohydrates im Sinne von Hantzsch¹⁾ anzunehmen, weil unsere Substanz auch mit Basen Salze bildet, wollen aber, um näheren Konstitutionsbestimmungen nicht vorzugreifen, die allgemeine Bezeichnung Amidoguanidin-diazohydroxyd wählen. Durch abwechselnden Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure hat Thiele²⁾ aus dem Amidoguanidinnitrat eine gelbe amorphe Fällung erhalten, die beim gelinden Erhitzen wie Schießpulver verpufft, und die sich leicht unter Abgabe von Stickstoff zersetzt. Das Resultat seiner Analyse deutet Thiele dahin, daß er sich diesen gelben amorphen Körper aus 2 Molekülen des hypothetischen Diazoguanidinhydrates unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden denkt. Da Thiele keine näheren Angaben über das Verhalten dieses Produktes macht, haben wir unsere Untersuchung auch nach dieser Richtung ausgedehnt, wollen aber erst in der nächsten Mitteilung darüber berichten, da sich gezeigt hat, daß diese gelbe amorphe Verbindung von unserem Diazohydrat verschieden ist.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des farblosen Diazohydroxydes werden 5 g Amidoguanidinnitrat in 30 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen auf 0° mit 2.5 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser vermischt, worauf sich das durch die Abkühlung ausgeschiedene Salz wieder löst. Hält man nun die Flüssigkeit dauernd unterhalb + 10°, so erfolgt die Abscheidung des Diazohydroxydes erst innerhalb 6—7 Tagen fast vollständig mit einer Ausbeute von 3.2 g in völlig reinem Zustande,

¹⁾ Diese Berichte **35**, 2964 [1902] und Hantzsch, die Diazoverbindungen (Stuttgart 1902).

²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 48 [1892].

während bei 25—30° oder bei Zusatz von 0.5 ccm Eisessig schon nach einigen Stunden Krystallisation eintritt, die aber dann meistens eine gelbe Beimengung enthält.

Durch Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther wird das Produkt gereinigt und erscheint dann als farbloses Krystallpulver, das nur einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigt. Unter dem Mikroskop erblickt man glashelle, farblose, wetzsteinförmig zugespitzte Prismen, parallel der langen Seite auslöschen, öfters zu hübschen Dendriten verwachsen. Durch starken Stoß explodiert dieses Diazohydroxyd, beim Erhitzen auf 135—140° tritt Verpuffung ein, doch gelingt die Verbrennung nach Mischen mit viel Kupferoxyd.

0.1624 g Sbst.: 0.0779 g CO₂. — 0.0987 g Sbst.: 0.0471 g CO₂, 0.0447 g H₂O. — 0.0772 g Sbst. (nach Dumas): 52.7 ccm Gas (15°, 715 mm). — 0.0663 g Sbst. (nach Dumas): 46.6 ccm Gas (18.5°, 697 mm).

C₂N₁₀H₇.OH. Ber. C 12.76, H 4.25, N 74.48.
Gef. » 13.09, 13.01, » 5.08, » 75.08, 74.65.

Die Zugehörigkeit dieser Substanz zur Klasse der Diazoverbindungen ergibt sich aus der beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren auftretenden Stickstoffentwicklung, sowie aus der Kuppelfähigkeit der daraus entstehenden Salze. Kocht man 20 Minuten lang mit Wasser, so verschwinden die farblosen Kräställchen unter Gasentwicklung, und man erhält 20.64, 21.07, 21.7% reinen Stickstoff, also annähernd 3 Atome Stickstoff der obigen Formel. 15-prozentige Schwefelsäure spaltet nach 20 Minuten langem Kochen 14.76, 15.10% Stickstoff ab, was 2 Atomen Stickstoff entspricht: berechnet 14.89%. Also ist mindestens eine normal spaltbare Diazogruppe vorhanden. Die beim Kochen mit Wasser erzielte größere Ausbeute an Stickstoff lässt noch auf eine zweite Diazogruppe schließen, die aber zum Teil anderweitig verbraucht wird, nämlich zur Bildung von Amido-tetrazolsäure, deren weißes Silbersalz und grünes Kupfersalz wir aus den Kochrückständen erhielten. Stickstoffwasserstoffsäure konnten wir nicht nachweisen. Kocht man nur mit Wasser ohne Säurezusatz, so bleibt die Aufspaltung des Diazohydroxydes unvollständig; denn die weiße Silbernitratfällung aus dem Rückstand verpufft kräftig.

Die Anwesenheit zweier Diazogruppen folgt aus der Stickstoffspaltung der weiter unten zu beschreibenden Salze sowie daraus, daß unser Diazohydroxyd kein Hydrazin und keine Stickstoffwasserstoffsäure liefert. Es sind demnach die den zwei Molekülen Amido-guanidin, die sich an der Bildung des Diazooxydmoleküls beteiligen, entsprechenden zwei Hydrazingruppen durch Diazotierung verbraucht worden. Die zwei Amino- und die zwei Iminogruppe der zwei Amido-guanidin-Moleküle sind erhalten geblieben, denn beim Eindampfen

des Diazohydroxydes mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge entweichen vier Moleküle Ammoniak:

0.0886 g Sbst. lieferten ein Ammoniak-Destillat, das 19.0 ccm 1/10-n . Säure neutralisierte, also 36.45% NH_3 , während auf die Formel $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_7\cdot\text{OH}$ vier $\text{NH}_3 = 36.17\%$ entfielen.

Salzbildend wirkt unser Diazohydroxyd unter den folgenden Bedingungen, die wohl den maximalen Gehalt an gebundener Säure erreichen lassen, nur mit der einzigen vorhandenen Hydroxylgruppe, die nicht anders als im Sinne einer Diazogruppe $\text{N:N}\cdot\text{OH}$ reagiert, während die zweite Diazogruppe als Diazoamido- oder Diazoimido-kette die beiden Kohlenstoffatome verbindet.

Zur Darstellung des Chlorides $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_7\cdot\text{Cl}$, löst man das Hydroxyd (2.5 g) in 100 ccm eiskalter rauchender Salzsäure und überschichtet die allenfalls filtrierte, fast farblose (schwacher Stich ins Gelbliche) Lösung mit 200 ccm reinem Äther, worauf allmählich farblose, seidenglänzende Prismen oder Nadeln ausfallen, die parallel der Längsrichtung auslöschen und, im Vakuum getrocknet, genau der Formel $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ entsprechen.

0.1435 g Sbst.: 0.0640 g CO_2 , 0.0472 g H_2O . — 0.0659 g Sbst.: 41.2 ccm N (18°, 710 mm). — 0.1879 g Sbst. (nach dem Kochen mit Wasser und Schmelzen mit Soda-Salpeter): 0.1270 g AgCl . — 0.1708 g Sbst. (nach dem Kochen und Schmelzen mit Soda-Salpeter): 0.1170 g AgCl .

$\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$. Ber. C 11.62, N 67.79, Cl 17.19, H 3.38.
Gef. » 12.16, » 67.40, » 16.95, 16.71, » 3.68.

Trocken erhitzt, verpufft dies Salz bei ca. 140° heftig, beim Reiben mit einem Porzellanspatel erfolgt Explosion mit hellem Schlag. Bei 30 Minuten langem Kochen entweichen 22.1—23.5% Stickstoff, während der Austritt von vier Stickstoffatomen 27.11%, der von zwei Stickstoffatomen 13.56 erfordert. Also auch hier wird eine Diazogruppe vollständig, die zweite teilweise als Stickstoff abgespalten, während nebenher die Bildung von Amidotetrazolsäure verläuft.

Absoluter Alkohol löst das Chlorid nur sehr wenig auf, Wasser spaltet merklich freie Salzsäure ab.

Diese Hydrolysisierbarkeit, die sich bei den anderen Salzen in noch höherem Grade nachweisen lässt, zeigt, daß unsere Salze nicht dem stark basischen Diazoniumtypus der aromatischen Diazoniumsalze, $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}$
 X , angehören, sondern die Gruppe der Diazotate oder Isodiazotate $\text{N}:\text{N}\cdot\text{OH}$ enthalten, deren saure Eigenschaften durch die Beladung des Moleküls mit Amid- und Imidgruppen gemildert sind. Doch bildet unser Diazohydroxyd auch mit Basen Salze, wie später gezeigt werden soll.

Um zu prüfen, ob das Chlorid $C_2N_{10}H_7Cl$ mit aromatischen Aminen kuppelt, haben wir je 0.7 g mit den absolut-alkoholischen Lösungen von 0.8 g α -Naphthylamin bzw. β -Naphthylamin und 0.5 g *m*-Phenyldiamin unter Zusatz von je 2 ccm Eisessig und 0.5 ccm rauchender Salzsäure bei $+15^\circ$ behandelt, wobei nach einigen Stunden deutliche Färbungen auftraten, die binnen zweier Tage sehr kräftig wurden: α -Naphthylamin tiefrote Lösung, β -Naphthylamin bräunlich rotgelbe Lösung, ähnlich *m*-Phenyldiamin. Die Farbstoffbildung tritt also jedenfalls sehr viel langsamer ein als bei den bisher bekannten Diazoniumsalzen. Bemerkenswert ist auch der Unterschied unseres Oxydes bzw. unserer Salze von Diazobenzolsulfat oder Diazobenzolsulfosäure im Verhalten gegen Resorcin-Schwefelsäure. Erhitzt man das Chlorid oder Oxyd mit dieser Lösung, so tritt wie bei einem Nitrit intensiv violette Farbe auf, die mit überschüssigem Ammoniakwasser leuchtend rot wird, mit ziegelroter Fluorescenz. Diazobenzolsulfat und Diazobenzolsulfosäure zeigen diese Färbung unter denselben Bedingungen nicht.

Das Perchlorat, $C_2N_{10}H_7ClO_4$, wird dargestellt durch Eintragen von 1 g Diazohydroxyd in eine Mischung von 6 ccm Überchlorosäure (70-prozentig) mit 120 ccm reinem Äther. Das Oxyd löst sich bei ca. 0° in der unteren Flüssigkeitsschicht auf und scheidet dann farblose wasserhelle Prismen ab, denen spitze Pyramiden aufsitzen. Die Auslöschung erfolgt schräg zur Längsrichtung. Diese Krystalle werden durch Abdekantieren mit Äther gewaschen und auf Papier im Vakuum getrocknet. Durch Stoß und durch Erhitzen erfolgt überaus heftige Explosion, die so rapid verläuft, daß Filtrierpapier durchschlagen wird, ohne auch nur spurenweise geschwärzt zu werden.

Bringt man Proben von je 1 mg Salz zwischen zwei horizontal liegende Kartonblätter von 2 mm Dicke und entzündet eine der äußeren Partien, so werden die Blätter gleicherweise nach oben wie unten durchschossen. In eine Kupferhülse eingefüllt, bringen 0.4 g des Perchlorats geschmolzene Pikrinsäure zur Explosion und zünden so auch Roburit oder Titanit. Unsere Analyse mußte auf die Feststellung des Chlorgehalts und des beim Kochen mit Wasser entweichenden Stickstoffs beschränkt werden.

0.0694 g Sbst.: 14.0 ccm N (18° , 714 mm). — 0.0977 g Sbst.: 0.0514 g AgCl.

$C_2N_{10}H_7ClO_4$. Ber. Cl 13.12, 4N 20.70.
Gef. » 13.02, » 21.87.

Absoluter Alkohol löst dieses Perchlorat; nach Zusatz von α -Naphthylamin tritt sehr bald rosa Färbung auf, die später nach leuchtend rot sich vertieft. Behandelt man 0.1570 g Sbst. bei $+17^\circ$

viermal mit je 25 ccm Wasser unter Schütteln, so findet vollkommene Hydrolyse statt, wobei die Base unverändert zurückbleibt und alle Überchlorsäure: gefunden 13.46% Chlor in Lösung geht. Es entspricht also auch dieses Perchlorat nicht dem stark salzbildenden Diazoniumtypus, sondern dem der Diazohydrate.

Wie gering die Beständigkeit dieser Sauerstoffsäuresalze gegen Wasser ist, zeigt ferner die vollkommene Hydrolyse des Nitrats.

Wir lösten 1.5 g unseres Diazohydroxydes in 10 ccm reiner 68-prozentiger Salpetersäure bei 0° und füllten die blaßgelbe Lösung mit 350 ccm Wasser. Der weiße Niederschlag bestand nach mikroskopischer und analytischer Prüfung aus dem unverändert wieder gewonnenen Diazohydroxyd, $C_2N_{10}H_7 \cdot OH$ (ber. 74.48% N, gef. 73.96% N). Diese Methode eignet sich sehr gut zur völligen Reinigung unseres Präparats.

Bei Wasserausschluß, nämlich bei Verwendung einer Mischung von 5 ccm reiner Salpetersäure (68-prozentig) mit 25 ccm Äther pro 1 g Diazohydroxyd erhält man das Nitrat, $C_2N_{10}H_7 \cdot NO_3$, in ganz feinen, doppeltbrechenden Nadelchen, die nur mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet werden dürfen, damit keine Hydrolyse eintritt.

0.0712 g Sbst.: 43 ccm N (18°, 700 mm). — 0.084 g Sbst. mit Wasser gekocht: 17.8 ccm N (20°, 699 mm).

$C_2N_{10}H_7 \cdot NO_3$. Ber. N 66.09, 4N 24.03.
Gef. » 65.10, » 22.30.

Absoluter Alkohol löst dieses Nitrat beträchtlich auf, ein Zusatz von α -Naphthylamin liefert eine rosa Färbung, die dann tiefrot wird. Wasser spaltet in Säure und Hydroxyd. Gegen Stoß und Temperatursteigerung ist dieses Nitrat nicht besonders empfindlich; es gleicht hierin, wie auch in der Explosionswirkung, dem Phenyl diazoniumnitrat, steht aber weit hinter dem Perchlorat zurück.

Das Sulfat, $(C_2N_{10}H_7)_2SO_4$, entsteht als feines, weißes Pulver beim Schütteln des Diazohydroxyds mit 20-prozentiger Schwefelsäure und wiederholten Auswaschen mit dieser Säure, dann mit Alkohol und Äther.

Neben den schwach basischen Eigenschaften zeigt das Diazohydroxyd aus Amidoguanidin auch die Fähigkeit, sich mit Basen zu verbinden. Aus 1 g Substanz erhält man mittels 8 ccm reinster 10-prozentiger Natronlauge eine fast farblose, nur ganz blaß gelbliche Lösung, die auch nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad und darauffolgendem Ansäuern noch kuppelt.

Aus dieser alkalischen Lösung fällt nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch überschüssiges Silbernitrat ein blaßgelber,

fast farbloser Niederschlag in dichten Flocken. Dieser hinterläßt beim Auswaschen mit 5-prozentigem Ammoniakwasser gelbliche Flocken, die wahrscheinlich aus Cyanamidsilber bestehen, während ein völlig farbloses Silbersalz in Lösung geht, das wir anfänglich für Silberazid hielten, bis uns die Leichtigkeit, mit der dieses Silbersalz bei geringen äußeren Anstößen zur Explosion kommt, eines anderen belehrte. Versetzt man die ammoniakalische Lösung mit verdünnter Salpetersäure im Überschuß, so fällt ein weißes Pulver nieder, das unter Wasser bei 60° und beim Ablösen vom Filter mit der Federfahne unbeschreiblich heftig explodiert mit roter Flamme. Läßt man die ammoniakalische Lösung eindunsten, so scheidet sich dieses Silbersalz in silberglänzenden, schneesternartig zentrisch gruppierten, farblosen Schuppen ab, die lebhafte Polarisationsfarben zeigen. Saugt man die ammoniakalische Lösung in Papier auf, so läßt sich noch vor dem Eintrocknen in einer Flamme die volle Explosion hervorrufen.

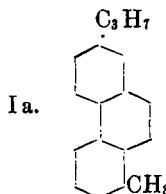
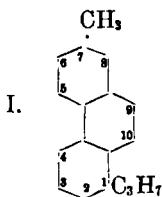
Da die Analyse dieses für die Konstitution unseres Diazohydrats wichtigen Abbauproduktes nicht ausgeführt werden konnte, suchten wir andere Salze zu gewinnen und fanden schließlich in dem hellblauen Kupfersalz ein brauchbares Objekt, dessen nähere Untersuchung später mitgeteilt werden soll.

Zum Schlusse möchten wir der Direktion der Badischen Anilin- und Soda-fabrik auch an dieser Stelle bestens danken für die Überlassung von Amidoguanidinnitrat zum Zwecke dieser Untersuchung.

108. P. Lux: Zur Kenntnis des Retens.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]
(Eingegangen am 3. März 1910.)

Durch die Arbeiten von Bamberger und Hooker¹⁾ ist erwiesen, daß das Reten ein Methyl-isopropyl-phenanthren ist. M. Fortner²⁾ stellte dann fest, daß die Seitenketten die Stellung 1.7 oder 7.1 haben, mithin dem Reten eine der beiden Formeln I oder Ia zukommt:



¹⁾ Ann. d. Chem. **229**, 102 [1885].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **25**, 451 [1904].