

**227. W. Lossen und Franz Mierau: Ueber die
Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige organische Basen
und über Dinitrosobenzylamidin.**

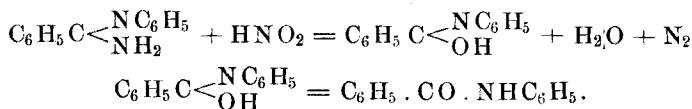
(Eingegangen am 3. April.)

Untersuchungen, deren ausführliche Darlegung hier nicht erforderlich ist, veranlassten uns, die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Benzylamidin und einige ähnlich constituirte Basen zu studiren.

Salpetrige Säure und Monophenylbenzamidin.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf das von Bernthsen durch Vereinigung von Benzonitril mit Anilin erhaltene Monophenylbenzamidin liefert, wie schon Bernthsen ¹⁾ gefunden hat, Benzanilid, und zwar in solcher Menge, dass dasselbe als Hauptproduct der Reaction anzusehen ist.

Diese Reaction scheint uns mehr für die von Bernthsen zuerst für das Monophenylbenzamidin aufgestellte Formel $C_6H_5C \begin{smallmatrix} N C_6H_5 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ zu sprechen, als für die später von ihm bevorzugte Formel $C_6H_5C \begin{smallmatrix} NH \\ NHC_6H_5 \end{smallmatrix}$. Letztere liesse eher die Bildung eines Nitrosamins erwarten; erstere interpretirt den Vorgang durch die Gleichungen:



**Salpetrige Säure und Benzylamidin in neutraler Lösung,
Salpetrigsaures Benzylamidin.**

Nach dem vorstehenden Versuch dürfte man erwarten, dass das von Pinner und Klein ²⁾ dargestellte Benzylamidin, $C_6H_5C \begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ bei Einwirkung von salpetriger Säure Benzamid liefern werde. Wir haben bei derselben ein einziges Mal Benzamid erhalten, jedoch in so geringen Spuren, dass seine Bildung vielleicht durch Beimengung kleiner Verunreinigungen bedingt war.

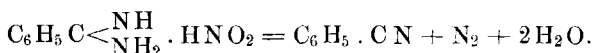
Dampft man eine neutrale Lösung von salzsaurem Benzylamidin und Natriumnitrit (1 Mol. auf 1 Mol.) auf dem Wasserbade ab, zieht dann den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Kochsalz ungelöst, während salpetrigsaures Benzylamidin in Lösung geht und durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 19.

²⁾ Diese Berichte X, 1894.

Salpetrigsaures Benzenylamidin, $C_6H_5C\begin{smallmatrix} NH \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot HNO_2 + H_2O$ ¹⁾, krystallisirt in wohlausgebildeten tafelförmigen Krystallen, welche nach der von Hrn. Dr. Hecht im hiesigen mineralogischen Cabinet ausgeführten Untersuchung, für welche wir Hrn. Dr. Hecht unseren verbindlichen Dank aussprechen, wahrscheinlich dem rhombischen, vielleicht auch dem monoklinen System angehören.

Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 64°; bei längerem Erwärmen auf diese Temperatur findet allmählich Zersetzung statt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt das Salz in Benzotrinitril und die Zersetzungsproducte des salpetrigsauren Ammoniak, Stickstoff und Wasser ²⁾:



Das salpetrigsaure Benzenylamidin löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Die wässrige Lösung kann ohne nennenswerthe Zersetzung auf dem Wasserbade eingedampft werden.

Das Salz zeigt alle Eigenschaften eines Nitrits. Schwefelsäure scheidet in verdünnten Lösungen salpetrige Säure resp. deren Zersetzungsproducte ab. Beim Eindampfen bleibt Benzenylamidinsulfat.

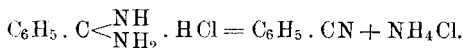
Salpetrige Säure und Benzenylamidin in saurer Lösung. — Dinitrosobenzenylamidin.

Wird eine wässrige, Benzenylamidinnitrit enthaltende Lösung wenig angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur sich selber überlassen, so scheidet sich aus derselben allmählich eine schwer lösliche Verbindung in feinen Krystallblättchen aus.

Durch Versuche wurde folgendes Verfahren zur Darstellung ausprobiert: 20 g salzsaures Benzenylamidin und 8.8 g Natriumnitrit werden in 100 ccm Wasser gelöst, dazu 5 ccm Salpetersäure von 1.23 spec. Gewicht gesetzt, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sich selber überlassen. Man schützt dieselbe dabei vor dem ungehinderten Zutritt der Luft, indem man den Stöpsel des Gefäßes entweder mit einer capillar ausgezogenen oder mit einer durch wenig Wasser oder Quecksilber abgesperrten Röhre versieht. Unter Stick-

¹⁾ Gefunden: 45.9 pCt. Kohlenstoff, 6.3 pCt. Wasserstoff, 22.8 pCt. Stickstoff.
Berechnet: 45.4 pCt. Kohlenstoff, 6.0 pCt. Wasserstoff, 22.8 pCt. Stickstoff.
Gefunden: 8.9—10.4 pCt. Krystallwasser, berechnet 9.5 pCt.

²⁾ In analoger Weise zersetzen sich andere Benzenylamidinsalze. Das Chlorhydrat giebt z. B. Benzotrinitril und Salmiak:



oxydentwicklung scheidet sich allmählich die eben erwähnte Verbindung in farblosen, öfter auch, und zwar namentlich bei Luftzutritt gelblichen Krystallblättchen aus. Dieselben werden nach etwa 24 Stunden abfiltrirt und sind nach successivem Waschen mit Wasser, wenig kaltem Alkohol und Aether rein.

Man erhält 2 bis 4 g; weitere Mengen scheiden sich aus, wenn man die abfiltrirte Mutterlauge nochmals mit 8.8 g Natriumnitrit und 5 ccm Salpetersäure von 1.23 spec. Gewicht versetzt.

Die Analyse¹⁾ ergab die Formel $C_7H_7N_3O$. Die Verbindung hat also die Zusammensetzung eines Mononitrosobenzylamidins, $C_7H_7(NO)N_2$. In der Meinung, dass wir es mit einem solchen zu thun hätten, wurden wir bestärkt durch die Beobachtung, dass der Körper die Liebermann'sche Reaction zeigt. Er löst sich in Kalilauge und Natronlauge und kann durch Zusatz von Säuren unter vorsichtiger Vermeidung eines Ueberschusses aus diesen Lösungen unverändert abgeschieden werden. Auch dieses Verhalten könnte wohl einem Nitrosobenzylamidin zukommen; wir erwarteten zunächst, aus den betreffenden Lösungen Salze zu erhalten, welche aus der Verbindung $C_7H_7N_3O$ durch Vertretung von Wasserstoff durch Metall entstanden wären.

Die genauere Untersuchung beweist aber, dass dem Körper die verdoppelte Formel $C_{14}H_{14}N_6O_2$ zukommt. Er ist keine Säure, sondern ein Salz, das Benzylamidinsalz des Dinitrosobenzylamidins, $C_7H_8N_2$, $C_7H_6(NO)_2N_2$.

Zunächst noch einige Worte über seine Eigenschaften.

Dinitrosobenzylamidinbenzylamidin krystallisirt in Blättchen, löst sich wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, nicht gerade leicht in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, kaum in Aether; verpufft lebhaft beim Erhitzen; beim Erhitzen im Schmelzröhrchen trat die Verpuffung bei 178° ein. Säuren im Ueberschuss zersetzen die Verbindung unter Gasentwicklung.

Das Dinitrosobenzylamidin haben wir als solches noch nicht erhalten, können auch noch nicht sagen, ob es sich unzersetzt aus seinen Salzen abscheiden lässt. Jedenfalls wird es durch Säuren, selbst bei starker Verdünnung derselben, zerlegt.

Salze des Dinitrosobenzylamidins lassen sich dagegen mit Leichtigkeit erhalten; gerade deren Studium lieferte den Beweis dafür, dass der zuerst als Mononitrosobenzylamidin betrachtete Körper selbst ein Salz ist.

¹⁾ Gefunden: 56.2 pCt. Kohlenstoff, 4.9 pCt. Wasserstoff, 28.4 pCt. Stickstoff.
Berechnet: 56.3 pCt. Kohlenstoff, 4.7 pCt. Wasserstoff, 28.3 pCt. Stickstoff.

Dinitrosobenzeylamidinkalium, $C_7H_5K(NO)_2N_2$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man zu einer Auflösung von Dinitrosobenzeylamidinbenzoylamidin in heissem Alkohol alkoholische Kalilauge zusetzt. Beim Erkalten scheidet es sich in nadelförmigen Krystallen aus, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol; nicht in Aether lösen.

Einmal getrocknet muss das Salz mit der grössten Vorsicht behandelt werden, weil es trocken ausserordentlich explosiv ist. Es explodirt nicht allein beim Erhitzen, sondern auch durch Stoss, Reiben u. s. w. mit heftigem Knall. Als der Eine von uns etwa 3 g von einem Uhrglas in ein anderes Gefäss brachte und die am Uhrglas hängenden Reste mit einem Messer losschaben wollte, erfolgte unter Feuererscheinung eine heftige Explosion. Berührung mit concentrirter Schwefelsäure veranlasst ebenfalls Explosion.

Viel beständiger ist das Salz in wässriger Lösung; dieselbe kann kochend eingedampft werden, Zersetzung tritt natürlich in der Hitze ein, sobald das Lösungswasser verdampft ist.

Verdünnte Säuren zersetzen das aus dem Salze nächst frei werdende Dinitrosobenzeylamidin leicht und ohne heftige Reaction. Die Kaliumbestimmung¹⁾ liess sich deshalb auch durch einfaches Ansäuern der wässrigen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Wägung des rückständigen Sulfats ausführen. Elementaranalysen auszuführen schien nicht rathsam. Vollständig analysirt wurde das

Dinitrosobenzeylamidin-Silber, $C_7H_5Ag(NO)_2N_2$.

Dasselbe scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als weisser Niederschlag aus; derselbe wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen.

Auch dieses Salz ist äusserst explosiv. Bei grosser Vorsicht gelang es indessen, Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung zu machen²⁾. Das Salz wurde dabei mit einem sehr grossen Ueberschuss von Kupferoxyd gemischt; als diese Vorsichtsmaassregel einmal nicht ausreichend erfüllt wurde, explodirte das Verbrennungsrohr beim Anheizen, obwohl nur 0.12 g angewandt waren.

Die wässrige Auflösung des Kaliumsalzes giebt mit vielen anderen Salzen Niederschläge, so mit Baryumchlorid, Bleiacetat, Mercuronitrat; mit Salmiak, salzsaurem Hydroxylamin und salzsaurem

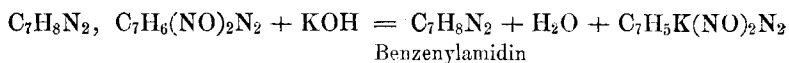
¹⁾ Gefunden 17.9 pCt. Kalium, berechnet 18.1 pCt.

²⁾ Gefunden 29.4 pCt. Kohlenstoff, 2.1 pCt. Wasserstoff, 20.4 pCt. Stickstoff, 37.8 pCt. Silber.

Berechnet 29.5 pCt. Kohlenstoff, 1.8 pCt. Wasserstoff, 19.7 pCt. Stickstoff, 37.9 pCt. Silber.

Methylanilin scheiden sich feine weisse Nadeln aus; wässrige Fuchsinlösung giebt einen voluminösen dunkelrothen Niederschlag. Die metallhaltigen Fällungen sind nach dem Trocknen explosiv.

Die vorstehenden Versuche beweisen, dass bei Einwirkung von Basen auf die Verbindung $C_{14}H_{14}N_6O_2$ die Salze einer Säure $C_7H_6N_4O_2$ entstehen. Ausserdem zeigen die im nachstehenden kurz aufgeführten Reactionen, dass dabei nicht eine tiefer greifende Zersetzung einer complicirter zusammengesetzten Verbindung $C_{14}H_{14}N_6O_2$, sondern einfach Zerlegung eines Salzes nach der Gleichung:



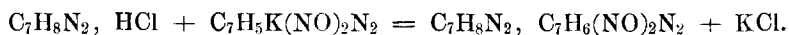
stattfindet.

Das frei gemachte Benzenylamidin ist in der Mutterlauge nach Entfernung des in alkoholischer Lösung ausgeschiedenen Kaliumsalzes leicht nachzuweisen; Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung scheidet aus dieser Mutterlauge zuerst ein wenig Kaliumplatinchlorid aus; setzt man darauf Aether zu, so schlägt dieser Benzenylamidinchlorplatinat nieder.

Wird bei der oben angeführten Zersetzung mehr Aetzkali, als die gegebene Gleichung verlangt, genommen, so bleibt der Ueberschuss ohne Wirkung.

Eine alkoholische Auflösung von Kaliumacetat fällt aus der alkoholischen Lösung von $C_{14}H_{14}N_6O_2$ ebenfalls Dinitrosobenzenylamidinkalium unter gleichzeitiger Bildung von Benzenylamidinacetat.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von salzsaurem Benzenylamidin eine solche von Dinitrosobenzenylamidinkalium, so scheidet sich Dinitrosobenzenylamidinbenzenylamidin aus:



Die letztere Reaction erklärt auch die Beobachtung, dass aus Auflösungen von $C_{14}H_{14}N_6O_2$ in wässrigen Alkalien durch vorsichtigen Säurezusatz $C_{14}H_{14}N_6O_2$ wieder unverändert niedergeschlagen wird. Bei der Auflösung entsteht Dinitrosobenzenylamidinkalium und freies Benzenylamidin; wird letzteres vorsichtig neutralisirt, so setzt sich das entstandene Benzenylamidinsalz mit dem Kaliumsalz wieder um.

Es liessen sich weitere Reactionen anführen, welche beweisen, dass die in ihrer Zusammensetzung einem Mononitrosobenzenylamidin entsprechende Verbindung thatsächlich die Benzenylamidinverbindung des Dinitrosobenzenylamidins ist; die bereits hervorgehobenen genügen indessen.

Freies Dinitrosobenzenylamidin

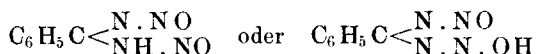
haben wir bis jetzt nicht erhalten. Wird die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sie

nichts aus, färbt sich aber gelb und entwickelt langsam Gas. Erwärmt man etwas, so wird die Gasentwicklung stärker, die Flüssigkeit wird wieder farblos und scheidet gleichzeitig bei hinreichender Concentration Oeltropfen aus, welche nichts anderes als Benzonnitril zu sein scheinen. Das Oel hat den Geruch und ungefähr den Siedepunkt des Benzonnitrils, giebt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak und Benzoësäure. Vielleicht verläuft die Zersetzung nach der Gleichung:



Die Zersetzbarkeit des Dinitrosobenznylamidins durch verdünnte Säuren erklärt, weshalb bei der oben beschriebenen Darstellung des Dinitrosobenznylamidinbenznylamidins Luftzutritt ungünstig wirkt. Die bei derselben frei gemachte salpetrige Säure zerfällt theilweise unter Bildung von Stickoxyd; letzteres giebt mit Sauerstoff und Wasser Salpetersäure.

Zu Versuchen, die Structur des Dinitrosobenznylamidins aufzuklären, sind wir noch nicht gekommen. Die Verbindungen desselben zeigen die Liebermann'sche Reaction, in den Benzolkern scheint die Nitroso-Gruppe nicht eingetreten zu sein. Demnach dürften wohl die Formeln



zunächst in Betracht kommen.

Theoretisches.

Die beschriebenen Versuche zeigen auf's neue, wie vorsichtig man im Verallgemeinern von Regeln sein muss, selbst wenn dieselben sich für eine grosse Zahl von Beobachtungen bewährt haben.

Es gilt als Regel, dass salpetrige Säure auf Amidverbindungen einwirkt, sei es unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindungen, sei es unter derjenigen von Diazverbindungen.

Es gilt ferner als Regel, dass aus Imidverbindungen von basischem Charakter durch salpetrige Säure Nitrosamine entstehen.

Das Verhalten des Benznylamidins fügt sich keiner der beiden Regeln. Salpetrige Säure lässt dasselbe entweder unverändert, indem sie sich einfach mit ihm zu einem Salz verbindet, oder sie wirkt ein unter Bildung von Dinitrosobenznylamidin, so dass jedenfalls nicht ausschliesslich das Imidwasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt wird.

Weder das eine, noch das andere war zu erwarten, wenn die Structur des Benznylamidins thatsächlich der ihm bisher beigelegten

Formel $C_6H_5.C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{<NH}_2 \end{array}$ entspricht. Entweder ist diese Formel nicht

haltbar, oder die angeführten Regeln erleiden Ausnahmen. Vorläufig erscheint das letztere uns wahrscheinlicher als das erstere.

Dass das Benzenylamidin in seinem Verhalten nicht vereinzelt dastehen wird, lässt sich voraussehen; wir haben auch schon einen Beweis dafür in Händen.

Bekanntlich hat Jousselin¹⁾ ein Nitrosoguanidin dargestellt, dessen Bildung sich allenfalls so deuten lässt, dass die salpetrige Säure leichter auf die Imidgruppe des Guanidins wirkt als auf eine der beiden Amidgruppen. Ob das Mononitrosoguanidin allenfalls unserem vermeintlichen Mononitrosobenzylamidin entspricht, haben wir nicht untersucht; nach Jousselin's Beschreibung des Nitrosoguanidins erscheint das wenig wahrscheinlich.

Wohl aber haben wir gefunden, dass das Guanidin darin dem Benzenylamidin gleicht, dass es ebenso leicht wie letzteres ein beständiges salpetrigsaures Salz bildet, welches durch Eindampfen der Lösung äquivalenter Mengen von Guanidinsulfat und Natriumnitrit, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren des aus der alkoholischen Lösung durch Verdunsten erhaltenen Guanidinnitrits dargestellt wurde.

Salpetrigsaures Guanidin²⁾, $\text{CN}_3\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_2$, krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in langen, glänzenden, wohlausgebildeten Prismen, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether, schmilzt bei $76 - 78.5^\circ$, zersetzt sich bei ca. 120° unter Gasentwicklung; bei weiterem Erhitzen hinterbleibt eine gelbe, spröde, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz.

Die Versuche sollen im Königsberger Laboratorium fortgesetzt werden.

Königsberg, im März 1888.

¹⁾ Bull. d. l. soc. chim. 34, 496.

²⁾ Gefunden 11.0 pCt. Kohlenstoff, 6.4 pCt. Wasserstoff, 53.0 pCt. Stickstoff
Berechnet 11.3 pCt. Kohlenstoff, 5.7 pCt. Wasserstoff, 52.8 pCt. Stickstoff.