

destillation des neutralen Hauptreaktionsproduktes gingen 4.8 g unter 12.5 mm Druck von 153—163° über, dann begann Zersetzung; Rückstand 3.5 g. 3.5 g des Destillats wurden mit 1 g Ätzkali und 20 ccm absolutem Alkohol 2½ Stunden erhitzt; dann der Alkohol abdestilliert, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Es wurden 2 g neutraler Teil erhalten, die nach 1½-stündigem Kochen mit alkoholischer Salzsäure und darauffolgendem Erhitzen mit alkoholischem Kali noch 1.7 g neutrales Produkt gaben, die bei 13 mm von 150—180° übergingen.

Aus der ersten alkalischen Verseifungslösung wurde mit Schwefelsäure 1.2 g Rohsäure abgeschieden, aus der beim Umkrystallisieren aus Wasser ein Teil reine Methoxyhydratropasäure gewonnen wurde.

Meinem Assistenten, Hrn. Dr. Wurl, spreche ich für die Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank aus.

518. K. A. Hofmann und Karl Buchner: Verbindungen von Kobaltnitriten mit *p*-Toluidin, Diazoaminotoluol, Hydrazin und Nitrosohydrazin.

[Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

K. A. Hofmann und O. Burger¹⁾ haben gezeigt, daß die Salze der Hexanitrito-kobaltisäure, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{H}_3$, mit Ammoniak und Äthylamin im Vergleich zu den einfachen Nitriten auffallend beständig sind und keine Neigung zum explosiven Zerfall besitzen, daß sie aber bei erhöhter Temperatur die für die Komponenten normalen Umsetzungen erfahren.

Solche Reaktionen zwischen den Nitritgruppen des Komplexes und den außerhalb in zweiter Sphäre festgehaltenen Salzteilen bieten insofern Interesse, als sie beurteilen lassen, in welcher Weise diese letzteren an den Komplex gebunden sind. Auch läßt die Zähigkeit, mit der die Nitritgruppen am Kobalt hängen, Produkte erwarten, die bei freier salpetriger Säure nur als schnell durchlaufene, nicht isolierbare Zwischenstufen auftreten können.

Wir ließen zunächst *p*-Toluidin auf das Natriumsalz $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ einwirken und erhielten

1. in Gegenwart von Essigsäure das tetranitrito-bis-toluidinokobaltisäure Toluidin, $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]\text{H}$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$, neben Diazoaminotoluol,

¹⁾ Diese Berichte 40, 3298 [1907].

2. ohne Essigsäure das Nitrito-aquo-bis-diazoaminotoluol-Kobalt, $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2)_2]$.

In beiden Fällen war also normale Diazotierung eingetreten, allerdings weit langsamer als mit einfachen Nitritsalzen. Auch blieb in 1. 1 Mol. Toluidin trotz der damit valenzchemisch in Verbindung stehenden Nitritgruppe zunächst unverändert. Erst beim Kochen erfolgt dann die erwartete Diazoreaktion.

Das sehr reaktionsfähige Hydrazin wird in schwach essigsaurer Lösung einfach salzartig gebunden zu dem schwer löslichen, gelben Natriumdiammoniumsalz 3. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{NaN}_2\text{H}_6$, das aber bei längerem Aufbewahren zwei Moleküle Wasser abspaltet, indem zwei Nitritgruppen des Komplexes mit dem Diammoniummolekül die Nitrosohydrazinverbindung 4. $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{NO}\cdot\text{NH}_2)]\text{Na}$ liefern, die wegen der Vierstickstoffkette besonderes Interesse bietet im Hinblick auf die Entscheidung der Frage nach der Existenzfähigkeit von Stickstoffbutan.

In schwach alkalischer Lösung greift Hydrazin tief verändernd in den Komplex und bildet das beständige Hydroxo-dinitrito-hydrazinkobalt 5. $[\text{HO}(\text{N}_2\text{O}_4)\text{CoN}_2\text{H}_4, \text{NH}_2]_2$.

Die Beständigkeit dieses Körpers im Vergleich zu der Veränderlichkeit des Natriumdiammoniumsalzes $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{NaN}_2\text{H}_6$ läßt erkennen, daß die außerhalb des Komplexes in zweiter Sphäre befindlichen Salzteile mit den Nitritgruppen zwar sehr träge, aber schließlich doch normal reagieren, während die innerhalb des Komplexes koordinierten Reste und Moleküle gegen einander indifferent sind. Allerdings bei trockenem Erhitzen bewirkt die räumliche Nähe bei 5. Explosion, während 3. und 4. sich ruhig zersetzen.

Auffallenderweise bleiben trotz weitgehender Änderungen im Komplex und trotz der Anwesenheit stärkster Reduktionsmittel, wie Hydrazin, die Oxydationsstufe des Kobalt = 3 und die Koordinationszahl = 6 erhalten.

Tetranitrito-bis-*p*-toluidino-kobaltisaures *p*-Toluidin,
 $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2)_2]\text{H}, \text{C}_7\text{H}_7\text{N}$.

Die hier, wie in den folgenden Fällen gebrauchte Kobaltnatriumnitritlösung wird bereitete aus 112 g kristallisiertem Kobaltsulfat, gelöst in 500 ccm Wasser, 180 g Natriumnitrit in 300 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig in 50 ccm Wasser, die der Mischung langsam beizufügen sind. Nach mehrstündigem Verweilen bei 30–40° wird auf 0° abgekühlt, vom Sulfat abgesaugt und auf 1 l gebracht.

Hiervon versetzt man 250 ccm mit 150 ccm Spirit und dann mit einer Lösung von 33 g *p*-Toluidin, 5 g Natriumacetat, 10 g Eisessig

in 130 ccm Sprit und 100 ccm Wasser unter Eiskühlung. Binnen 12 Stunden scheidet sich in der Kälte ein Gemisch von gelbem Diazoamidotoluol mit roten Krystallen ab. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und wenig Alkohol und löst dann das Diazoamidotoluol mit Äther völlig auf. Die in Wasser oder Alkohol schwer löslichen, in Äther fast unlöslichen, bräunlich roten, spitz zulaufenden, derben Prismen sind danach völlig rein. Ausbeute 15 g.

0.1320 g Subst.: 0.0361 g CoSO_4 . — 0.0528 g Subst.: 0.0148 g CoSO_4 . — 0.0982 g Subst.: 0.1619 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1023 g Subst.: 0.0179 g N nach Dumas.

$[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]\text{H}$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$. Ber. Co 10.44, C 44.60, H 4.95, N 17.34.
Gef. » 10.43, 10.66, » 44.96, » 4.82, » 17.51.

Die Anwesenheit von vier Nitritgruppen wurde nach dem Verfahren von A. Rosenheim und I. Koppel¹⁾ mittels Harnstoff und Schwefelsäure festgestellt. Es wurden erhalten 18.9% Stickstoff, statt 19.8% Stickstoff.

Daß keine Diazogruppe, sondern *p*-Toluidin als solches vorhanden ist, geht aus der Spaltung mit alkoholischem Ammoniak hervor, die neben Ammoniakcobaltnitrit nur *p*-Toluidin liefert. Auch Kaliumnitritlösung treibt Toluidin aus unter Bildung von Kobaltkaliumnitrit.

Obwohl also ein Molekül *p*-Toluidin salzartig an die Nitritsäure gebunden ist, erfolgt doch keine Diazotierung, woraus sich ergibt, daß die Nitritgruppe in diesem Salz weniger reaktionsfähig ist als sonst. Kocht man aber mit Wasser, so werden 9.4 % Stickstoff entwickelt, und Nitrokresol tritt auf.

Wie Hofmann und Burger²⁾ am nitritkobaltisauren Ammonium und Äthylammonium fanden, geht auch hier bei erhöhter Temperatur eine normale Umsetzung zwischen den extra- und den intrakomplexen Teilen vor sich, die im Gegensatz zu den einfachen Salzen bei mittlerer Temperatur unterbleibt. Diese verminderte Reaktionsfähigkeit zeigt sich auch darin, daß bei trockenem Erhitzen der Zerfall ruhig erfolgt und trotz der vielfachen Verbrennungsmöglichkeit nicht zur Explosion führt.

Bei der Darstellung unseres Salzes $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2]\text{H}$, $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ aus Kobaltinatriumnitrit $\text{Co}(\text{NO}_2)_6\text{Na}_3$ und *p*-Toluidin in schwach essigsaurer Lösung entsteht wahrscheinlich zunächst ein Toluidinsalz, aus dem trotz der Eiskühlung zwei Diazotoluolmoleküle frei werden, die Diazoaminotoluol liefern und deren Stellen durch zwei Toluidinmoleküle wieder besetzt werden. Nach dieser Änderung im Komplex ist die dritte Nitritgruppe nicht mehr zur Diazotierung, sondern nur noch zur Salzbildung fähig.

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 17, 49.

²⁾ Diese Berichte 40, 3301 [1907].

Nitrito-aquo-bis-diazoaminotoluol-Kobalt,
 $[\text{NO}_2 \text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]$.

250 ccm der Kobaltinatriumnitritlösung werden mit 230 ccm Sprit vermischt und eiskalt vom Sulfat abgesaugt; dazu kommt eine Lösung von 33 g *p*-Toluidin in 130 ccm Sprit und 100 ccm Wasser. Nach 2-tägigem Stehen bei ca. 5° findet sich unter der Flüssigkeit ein Gemisch von Diazoamidotoluol und dunkelgrünen Blättern, die starken Glanz und lebhaften Pleochroismus von grün nach gelbbraun zeigen. Man wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und krystallisiert allenfalls aus mäßig warmem Sprit. So erhält man glänzend schwarze, dicke Tafeln von rhombischem Umriß, die bisweilen noch pyramidale Ausbildung zeigen. Ausbeute 9 g.

0.0702 g Sbst.: 0.0186 g CoSO_4 — 0.0451 g Sbst.: 0.0972 g CO_2 , 0.025 g H_2O . — 0.0662 g Sbst.: 0.0114 g N.

$[\text{NO}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3)_2]$. Ber. Co 10.29, C 58.64, N 17.10, H 5.60.
 Gef. » 10.08, » 58.78, » 17.28, » 6.15.

Die Anwesenheit einer Nitritgruppe wurde durch Erwärmen mit Harnstoff und verdünnter Schwefelsäure erwiesen, wobei 4.93% Stickstoff entstanden, während für 2 Atome 4.88% Stickstoff folgen.

Die Abspaltung von 2 Mol. Diazoaminotoluol gelang durch allmähliche Zersetzung mittels einer Lösung von 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, 75 ccm Ammoniakwasser und 50 ccm Sprit bei Zimmertemperatur. Die abgeschiedenen gelben Prismen wurden durch Analyse und Kupplungsreaktionen mit *p*-Diazoaminotoluol identifiziert.

Wasser löst das Nitrito-aquo-bis-diazoaminotoluolkobalt nicht, Alkohol in der Wärme mit grünbrauner Farbe, Äther färbt sich grün mit gelbem Ablauf.

Auffallend ist die Beständigkeit gegen Säuren, Laugen, Schwefelalkali und starkes Ammoniak, das nur bei langem Erhitzen angreift, während die vorhin beschriebene Toluidinverbindung durch Ammoniak schnell und glatt in Aminonitrit übergeht.

Wir wollen die merkwürdige Fähigkeit der Diazoaminokörper, feste Metallbindungen einzugehen, näher verfolgen. Die Bildung von Nitrito-aquo-bis-diazoaminotoluolkobalt aus Kobaltinatriumnitrit $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$ bedeutet eine tiefgehende Änderung des Komplexes, und doch bleibt die Koordinationszahl sechs erhalten, wenn man dem Diazoaminotoluol die Fähigkeit zuschreibt, je zwei Stellen zu besetzen, was im Hinblick auf die Arbeiten von Tschugajew¹⁾ über die Metallglyoxime wohl berechtigt ist.

¹⁾ Siehe insbesondere A. Werners Theorie der Beizenfarbstoffe, diese Berichte 41, 1062 [1908].

Der Abbau des Natriumsalzes durch das freie *p*-Toluidin läßt sich nicht auf primäre Dissoziation und Verbrauch der austretenden salpetrigen Säure durch das Toluidin zurückführen; denn die Lösung des Kobaltnatriumnitrits ist monatelang haltbar, und Dimethylanilin wirkt nicht darauf ein. Erst nach Zusatz von Essigsäure bilden sich Nitrosodimethylanilin-Verbindungen von dunkler Farbe.

Der Angriff des Hexanitritokomplexes durch das *p*-Toluidin besteht vielmehr in einem primären Diazotierungsvorgang, der sich zwischen Teilen des Komplexes und den anfangs in zweiter Sphäre befindlichen Toluidinmolekülen abspielt.

Natrium-Diammonium-kobaltnitrit oder hexanitritokobaltisaures Natrium-Diammonium, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{NaN}_2\text{H}_6$.

15 g Hydrazinsulfat, 10 g Natriumacetat und 5 g Natriumbicarbonat werden in 90 ccm Wasser gelöst, auf 0° abgekühlt, vom Glaubersalz abfiltriert und mit 100 ccm der Natriumkobaltnitritlösung vermischt. Bei dauernder Eiskühlung scheiden sich binnen 2 Stunden viereckige, gelbe, nicht doppeltbrechende Krystalle aus, die nach dem Absaugen mit kaltem, schwach essigsauerm Wasser ausgewaschen werden. Man trocknet durch Waschen mit Alkohol und Äther und entfernt diesen im Vakuum.

0.1892 g Sbst.: 0.0723 g CoSO_4 . — 0.0808 g Sbst.: 0.0132 g Na_2SO_4 . — 0.1206 g Sbst.: 0.0342 g N (nach Dumas).

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{NaN}_2\text{H}_6$. Ber. Co 15.05, Na 5.86, N 28.57.

Gef. » 14.54, » 5.29, » 28.35.

Kaltes Wasser löst nur wenig unter Gelbfärbung der Flüssigkeit.

Beim Erwärmen mit Wasser werden 8% Stickstoff entwickelt, was annähernd 2 Atomen (7.14%) entspricht; durch verdünnte Salzsäure erfolgt sogleich Auflösung zu Kobaltchlorür, während neben Stickstoff (8.3%) viel Stickoxyd und Stickoxydul entweichen.

Kupferacetat und Natronlauge liefern neben Stickstoff Kupferoxydul. Auffallenderweise explodiert¹⁾ das Salz nicht, sondern zerfällt beim Erhitzen ruhig unter Abgabe von Wasser, Stickstoff und Stickoxyden.

Durch 16-stündiges Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure werden 2 Moleküle Wasser abgespalten (gef. 9.4%, ber. 9.18%), und es bleiben dunkelpurpurviolette glänzende pseudomorphe Krystalle zurück, die auch über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant bleiben. Die Analyse ergab 16.6% Kobalt, was der Formel $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{NO}.\text{NH})_2]\text{Na}$ entspricht. Der Stickstoffgehalt konnte wegen der Zersetzbarkeit im Kohlensäurestrom nicht nach Dumas ermittelt werden, doch gelang

¹⁾ cf. Hofmann und Burger, diese Berichte 40, 3301 [1907].

in der von A. Rosenheim und I. Koppel¹⁾ vorgeschlagenen Weise mittels Harnstoff-Schwefelsäure die Zerlegung in Kobaltosalz, Wasser, Stickstoff und Kohlensäure.

I. 0.0416 g Sbst. lieferten mit 3 g Harnstoff und 10 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure in der Anhängflasche 22.2 ccm Gas (auf 0° und 760 mm red.), statt 23.35 ccm der Theorie.

II. 0.1336 g Sbst. lieferten 73.2 ccm Gas, statt 74.98 ccm der Theorie.

Aus dem Natrium-Diammoniumkobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_2\text{H}_6$, ist demnach durch freiwilligen Wasseraustritt das Natrium-Nitrosohydrazinkobaltinitrit oder nitrosohydrazin-tetranitritokobaltisaure Natrium, $[\text{N}_4\text{O}_8\text{Co}(\text{NO}.\text{NH}_2)_2]\text{Na}$ entstanden. Die nabeliegenden Versuche, das in dieser Kobaltbindung verhältnismäßig beständige Dinitrosohydrazin zum Stickstoffbutan zu reduzieren, werden wir alsbald durchführen. Hier sei besonders hervorgehoben, daß die im gelben Salz außerhalb des Komplexes, in zweiter Sphäre stehenden Hydrazingruppen mit zwei Nitritresten des Komplexes in einfacher bestimmter Weise reagiert haben, was den für die Theorie der komplexen Salze bedeutungsvollen Schluß zuläßt, daß auch die in zweiter Sphäre, also extraradikal, befindlichen Teile zu einzelnen Komponenten des Komplexes Föhlung, also auch bestimmte räumliche Stellung haben.

Hydroxo-dinitrito-hydrazin-kobalt,
 $[(\text{HO})(\text{N}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{NH}_2]_2$.

15 g Hydrazinsulfat in 70 ccm Wasser werden mit reiner 10-prozentiger Natronlauge gegen Phenolphthalein alkalisch gemacht und in der Eiskälte mit 80 ccm der Natriumkobaltinitritlösung versetzt, wobei zuerst ein braugelber Niederschlag entsteht, der dann unter Gasentwicklung mit tief violettrotter Farbe in Lösung geht. Nach drei Stunden trennt man das massenhaft abgeschiedene dunkelpurpurne Krystallpulver von der intensiv violettroten, schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit, wäscht mit kaltem Wasser vollkommen aus und trocknet auf Ton im Vakuum über gebranntem Kalk und später über Phosphorpentoxyd.

0.2369 g Sbst.: 0.1706 g CoSO_4 . — 0.0784 g Sbst.: 0.0256 g N (nach Dumas).

$[(\text{HO})(\text{N}_2\text{O}_4)\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{NH}_2]_2$. Ber. Co 27.31, N 32.41.

Gef. » 27.41, » 32.67.

Die fast schwarzen, in dünnen Schichten purpurroten, nadeligen Aggregate sind in Wasser fast unlöslich, liefern beim Erhitzen mit Wasser unter Stickstoffentwicklung (5.9 %) dunkle, dann blaugrüue Flocken, mit Natronlauge sofort viel Gas und schwarze Flocken, die beim Kochen in Kobalthydroxyd übergehen, mit Kupferacetat und

¹⁾ Ztschr. f. anorg. Chem. 17, 49.

Natronlauge Stickstoff und Kupferoxydul, mit Salzsäure oder 10-prozentiger Schwefelsäure Stickstoff, Stickoxydul und Kobaltosalz. Trocken aufbewahrt, ist diese Hydrazinverbindung ziemlich beständig; in der Hitze erfolgt unter starker Lichtentwicklung Verpuffung, was insofern bemerkenswert erscheint, als die vorhin beschriebenen Hydrazinkobaltinitrite ruhig zerfallen. Ähnliche dunkelpurpurne kristallisierte Produkte erhält man durch Zusatz der Natriumkobaltinitritlösung zu ammoniakalischen Hydrazinsalzlösungen in der Kälte, doch zerfallen diese Präparate meist schon vor dem Trocknen unter spontaner Erhitzung zu grüngelben Pulvern.

Wie der Vergleich der beiden Hydrazinkobaltinitrite lehrt, wirkt Hydrazin in neutraler oder schwach alkalischer Lösung viel tiefergreifend auf das Kobaltinatriumnitrit ein als in schwach essigsaurer Flüssigkeit, doch bleiben trotz der weitgehenden Veränderung im Molekül sowohl die Wertigkeit als die Koordinationszahl des Zentralatoms erhalten. Das Kobalt bleibt dreiwertig, und die Zahl der damit komplex vereinten Gruppen ist nach wie vor gleich 6.

514. Otto N. Witt und Erhard Witte: Beiträge zur Kenntnis der Nitrierung des Anilins und seiner Abkömmlinge.

(Eingegangen am 15. August 1908.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit Alfred Utermann¹⁾ die Nitrierung des Anilins einer erneuten Untersuchung unterworfen und dabei ein Verfahren angegeben, durch welches sich das Mengenverhältnis der entstehenden Isomeren vollständig umkehren läßt, so daß die sonst nur als Nebenprodukt entstehende Orthoverbindung mit etwa 75% der Gesamtausbeute zum Hauptprodukt wird. Es wurde dies durch Ausschließung jeglichen Überschusses an Mineralsäuren erreicht.

Gleichzeitig mit dieser Arbeit haben wir es unternommen, die Erscheinungen zu studieren, welche unter gerade entgegengesetzten Verhältnissen, d. h. bei Gegenwart großer Mengen starker Mineralsäuren eintreten. Die auf diesem Wege erzielten Resultate bilden den Gegenstand der nachfolgenden Mitteilung, deren Veröffentlichung sich aus verschiedenen Gründen bis heute verzögert hat.

¹⁾ Diese Berichte 39, 3901 [1906]. Es sei gestattet, bei dieser Gelegenheit einen Druckfehler zu berichtigen. Auf S. 3903, Z. 9 sind hinter »Acetanilid« die Worte »und 34 g Essigsäureanhydrid« einzuschreiben.