mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.
 Farbloses, krystallines Pulver. Ausbeute 3 g.

0,0373 g gaben 0,0462 g CaSO_4 .

0,0401 g gaben 0,0496 g CaSO_4 .

0,1286 g verbrauchten 8,1 ccm n/10-HCl.

0,0714 g verbrauchten 5,2 ccm n/10-HCl.

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{Ca}_3$:		I.	II.
N	8,60	8,83	8,68 %
Ca	36,87	36,47	36,42 „

Weiter wurde dann noch die Umsetzung von Acetaldehyd mit Cyankalium studiert. Es war natürlich zu erwarten, daß hierbei ganz analoge Körper gebildet werden, wie bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf Formaldehyd; es waren also zu erwarten Milchsäure, Alanin, Dilaktamidsäure und Tri-laktamidsäure; von diesen Körpern konnten aber nur das Alanin und die Dilaktamidsäure isoliert werden. Es erübrigt sich hier, eine genaue Beschreibung der Versuche zu geben, da die Aufarbeitung des Reaktionsgemenges in genau derselben Weise durchgeführt wurde, wie bei der Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd. Eine genaue Beschreibung der Versuche findet sich in der Dissertation des einen von uns.¹⁾

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid und Biuret;²⁾

von

R. Stollé und K. Krauch.

K. A. Hofmann und O. Ehrhart³⁾ haben in ihrer im letzten Jahre erschienenen Abhandlung „Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid“ mitgeteilt, daß bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei 100°—110° Guanazol in

¹⁾ Walter Ryser, Über die Einwirkung von Cyaniden auf Aldehyde und Ketone, Inauguraldissertation Heidelberg 1912, Druck von Theodor Berkenbusch.

²⁾ K. Krauch, Über Hydrazinabkömmlinge des Hydrazidicarbonesters. Inaug.-Diss. Heidelberg 1912.

³⁾ Ber. 45, 2731 (1912).

fast theoretischer Ausbeute entsteht, nachdem sie¹⁾ die Bildung von Melamazin (Pyroguanazol) beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Hydrazinsalzen und freiem Hydrazin auf höhere Temperatur festgestellt hatten. Wir haben schon vor längerer Zeit²⁾ gefunden, daß Hydrazinhydrat und Dicyandiamid je nach den Versuchsbedingungen Guanazol, Amidodicyandiamidin, Dihydrazidoamidopyrodiazol, Carbohydrazid, Mono-, Di- und Triamidoguanidin liefern, und lassen nun die Ergebnisse unserer Untersuchungen folgen.

Amidobiguanid,

dürfte das Zwischenprodukt bei der Bildung von Guanazol aus Dicyandiamid und Hydrazinhydrat darstellen. Wir haben dasselbe allerdings in geringer Menge und nach ziemlich umständlichem Verfahren in Form der Benzylidenverbindung bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei 50° neben den Benzylidenverbindungen von Mono-, Di- und Triamidoguanidin herausarbeiten können; in der Hauptsache wird bei dieser Temperatur wohl Guanazol gebildet. Die besten Ausbeuten an diesem wurden, allerdings bei Anwendung eines größeren Überschusses von Hydrazinhydrat (2½ Mol. auf 1 Mol. Dicyandiamid), bei einer Temperatur von 60°—70° erzielt. Zum Nachweis kleiner Mengen desselben kann mit Vorteil das noch näher zu untersuchende schwer lösliche Nitroso-guanazol, C₂H₄N₅(NO), dienen, das bei der Einwirkung von wenig Natriumnitrit auf die essigsäure Lösung des Guanazols entsteht.

Ein größerer Überschuß von Hydrazinhydrat wirkt auch bei gewöhnlicher Temperatur sowohl verseifend als spaltend auf Dicyandiamid. So wurde bei Anwendung von 5 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Dicyandiamid bei etwa 40° Amidodicyandiamidin aufgefunden; da das Chlorhydrat der Benzylidenverbindung

¹⁾ Ber. 44, 2713 (1911).

²⁾ Chem.-Zeitg. 1911, S. 1388. Sitzungsber. der Chem. Ges. Heidelberg, 17. November 1911.

in Ather nicht löslich ist, konnte es beim Schütteln der Lösung mit Benzaldehyd leicht von Benzalazin getrennt und so herausgearbeitet werden. J. Thiele und E. Uhlfelder¹⁾ haben dasselbe aus dem bei der Reduktion des Nitrodiccandiamidins entstehenden Amidodicyandiamidin gewonnen.

Läßt man Dicyandiamid mit einem großen Überschuß von Hydrazinhydrat längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bilden sich neben Guanazol Mono-, Di- und Triamidoguanidin,

die wieder in Form der Benzylidenverbindungen gefaßt und getrennt wurden. Es hat dabei wohl Spaltung des Dicyandiamids in Guanidin bzw. Amidoguanidin einerseits und Cyanhydrazin bzw. Cyanamid andererseits statt, die dann bei weiterer Einwirkung von Hydrazin und Verdrängung der Amido- bzw. Imidogruppen oder unter Anlagerung von Hydrazin die erwähnten Amidoguanidine bilden. Da bei Einwirkung von Hydrazin auf Guanidincarbonat²⁾ Dihydrazidamidopyrrodiazol entsteht, nimmt es nicht wunder, daß auch dieses bei Anwendung eines Überschusses von Hydrazin und Steigerung der Temperatur auf 70° erhalten wurde.

Bildung von Carbohydrazid wurde festgestellt, als bei der Einwirkung überschüssigen Hydrazins auf Dicyandiamid die Temperatur auf 100°—110° gesteigert wurde, indem wohl zugleich Spaltung und teilweise Verseifung statthat.

Pellizzari³⁾ hat Hydrazidicarbonimid bei Einwirkung von Hydrazinchlorhydrat auf Biuret gewonnen. Das Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen von Biuret mit überschüssigem Hydrazinhydrat auf etwa 110°. Bei Innehaltung niederer Temperatur (80°—85°) gelang es auch, das schon von Pellizzari als Zwischenprodukt vermutete Amidobiuret in geringer Menge neben Hydrazidi-

¹⁾ Ann. Chem. 303, 111 (1898).

²⁾ Ber. 41, 1101 (1908); vgl. auch P. E. Bowles, „Über Thiocarbohydrazid und die Einwirkung von Hydrazin auf Guanidin. Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

³⁾ Gazz. chim. 24 (1), 506 (1894).

carbonimid festzustellen. Das durch Schütteln mit Benzaldehyd in salzsaurer Lösung gewonnene Chlorhydrat des Benzylidenamidobiurets zeigte die schon von J. Thiele und E. Uhlfelder¹⁾, die Amidobiuret durch Reduktion von Nitrobiuret erhalten haben, angegebenen Eigenschaften.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei niederer Temperatur.

20 g fein gepulvertes Dicyandiamid wurden mit 30 g Hydrazinhydrat 8 Stunden lang auf 40° erhitzt. Dann wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und von unverändertem Dicyandiamid abfiltriert. Das Filtrat wurde gut gekühlt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und fraktioniert mit Benzaldehyd geschüttelt. Die jeweils ausfallenden Kondensationsprodukte wurden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach der zunächst erfolgenden Abscheidung von Benzalazin fielen bei weiterem Schütteln mit Benzaldehyd die Kondensationsprodukte fast rein weiß aus. Es wurden dabei in guter Ausbeute Dibenzaldiamidoguanidinchlorhydrat und Tribenzaltriamidoguanidinchlorhydrat erhalten. Diese wurden in Alkohol gelöst und in verdünntes wäßriges Ammoniak gegeben, wobei Dibenzaldiamidoguanidin vom Schmp. 176° und Tribenzaltriamidoguanidin vom Schmp. 196° gewonnen und durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes identifiziert wurden. Dieselben Produkte wurden erhalten, wenn wir Hydrazinhydrat auf Dicyandiamid bei Zimmertemperatur einwirken ließen.

10 g Dicyandiamid wurden mit 30 g Hydrazinhydrat zusammengegeben und unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Schon nach einigen Stunden machte sich Ammoniakentwicklung bemerkbar. Das Dicyandiamid ging vollständig in Lösung. Bei weiterem Stehen krystallisierte dann ein Körper aus, der sich dem Mischschmelzpunkt nach als Guanazol erwies. In dem Filtrate wurden Triamidoguanidin und Diamidoguanidin in Form ihrer Benzylidenverbindungen nachgewiesen.

¹⁾ Ann. Chem. 303, 99 (1898).

Benzylidenamidobiguanid,

20 g fein gepulvertes Dicyandiamid wurden mit 10 ccm Hydrazinhydrat 10 Stunden lang auf 50° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde von unverändertem Dicyandiamid abfiltriert und die Lösung in der Kälte mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Zur Entfernung des Diamidoguanidins und Triamidoguanidins wurde mit Benzaldehyd geschüttelt und auf diese Weise auch das überschüssige Hydrazinhydrat herausgeschafft. Die Kondensationsprodukte wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde nochmals mit Benzaldehyd geschüttelt und konzentrierte Kalilauge (1:1) zugegeben. Es schied sich in Flocken ein braunes Kondensationsprodukt ab, das abfiltriert und zur Entfernung der beigemengten harzartigen Substanz mit Alkohol ausgekocht wurde. Der aus viel heißem Wasser umkrystallisierte Rückstand schmilzt bei 287°. Als Nebenprodukt wurde noch Benzalamidoguanidin vom Schmp. 178° erhalten, das in Wasser verhältnismäßig leicht löslich ist.

0,1534 g gaben 54,2 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_6$:

N 41,17

Gefunden:

41,25 %.

Benzalamidobiguanid ist in Äther und Wasser sehr schwer löslich. Beim Spalten mit 50prozent. Schwefelsäure entsteht Benzaldehyd, der mit Hydrazinsulfatlösung Benzalazin ergab.

Guanazol,

10 g Dicyandiamid wurden mit 15 g Hydrazinhydrat auf 60°—65° erwärmt. Sobald das Reaktionsprodukt die Temperatur 67° erreicht hatte, wurde das Erhitzen unterbrochen und nur fortgesetzt, wenn die Reaktionswärme zur Erhaltung einer Temperatur von etwa 70° nicht ausreichte. Das Dicyandiamid ging dabei unter starker Ammoniakentwicklung in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion (1 $\frac{1}{4}$ Stunde) wurde bei etwa

¹⁾ J. Thiele, Ann. Chem. 270, 35 (1892).

70° zur Trockne gedampft. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde in wenig heißem Wasser gelöst und die braun gefärbte Lösung auf dem Wasserbade stark eingengt; die zurückbleibende sirupöse Krystallmasse wurde mit wenig Wasser angerührt und rasch filtriert. Die auf dem Filter zurückbleibenden farblosen Krystalle wurden dann aus 80prozent. Alkohol umkrystallisiert. Glasklare Prismen vom Schmp. 204°. Ausbeute 6 g.

0,1061 g gaben 65,8 ccm N bei 17° und 749 mm.

Berechnet für $C_2H_4N_6$:
N 70,70

Gefunden:
70,60 %.

Wurde unter Anwendung der gleichen Mengen Dicyandiamid und Hydrazinhydrat die Temperatur auf 100°—110° gesteigert, so bildete sich ebenfalls Guanazol; daneben aber auch Carbohydrazid, das in Form seiner Benzylidenverbindung herausgearbeitet wurde. Letzteres entsteht auch neben Semi-carbazid, wenn Dicyandiamid mit verdünnter Hydrazinhydratlösung auf 100°—110° erhitzt wird.

Nitrosoguanazol.

1 g Guanazol, gelöst in 20 ccm Wasser, wurde unter guter Kühlung mit einer Lösung von 0,6 g Natriumnitrit in 3,3 ccm Wasser (1 Mol.) und 15 ccm verdünnter eiskalter Essigsäure (12prozent.) (3 Mol.) versetzt. Die Mischung wurde in Eiswasser eingestellt. Schon nach einigen Minuten schied sich ein kanariengelb gefärbter Niederschlag aus, der sich dauernd vermehrte, ohne daß sich dabei irgendwelche Gasentwicklung bemerkbar machte.

Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde abgesaugt und das Produkt mit eiskaltem Wasser und schließlich mit absolutem Alkohol gewaschen.

0,1609 g gaben 94,2 ccm N bei 18° und 753 mm.

Berechnet für $C_2H_4N_6(NO)$:
N 65,62

Gefunden:
66,63 %.

Nitrosoguanazol ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit Wasser wird es unter Gasentwicklung gespalten. Wurde beim Nitrosieren mehr als 1 Mol. Natriumnitrit zugegeben, so färbte sich das ausfallende Produkt

orangerot, auch war deutliche Gasentwicklung sichtbar. Die Nitrosoverbindung spaltet salpetrige Säure schon beim Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Essigsäure ab. Dieselbe wurde mit Jodkalium und Benzol nachgewiesen. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure oder Eisessig wurde das rückgebildete Guanazol in Form seines Pikrates herausgearbeitet. Außerdem wurde noch eine geringe Menge eines bei 200° schmelzenden Pikrates erhalten, das vielleicht mit Guanazinpikrat identisch ist.

Salzsaures Salz des Benzylidenamidodicyandiamidins,

5 g Dicyandiamid (1 Mol.) und 15 g Hydrazinhydrat (5 Mol.) wurden zusammen eine Stunde lang stehen gelassen, wobei deutliche Ammoniakentwicklung beobachtet wurde, dann wurde 3 Stunden lang unter gelegentlichem Umschütteln auf 40°—50° erwärmt, darauf bei möglichst niedriger Temperatur das überschüssige Hydrazinhydrat im Vakuum abgetrieben. Der Rückstand wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das sich flockig abscheidende Kondensationsprodukt wurde zur Befreiung von Benzalazin mit Äther mehrfach gewaschen. Der gelblich weiße Rückstand, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigte den für das salzsaure Benzylidenamidodicyandiamidin angegebenen Schmelzpunkt 224°.

Auf weitere neben Guanazol noch entstehende Produkte wurde bei diesen Versuchen nicht gefahndet.

Dihyrazidoamidopyrrodiazol,

10 g Dicyandiamid wurden mit 25 g Hydrazinhydrat in der beim Guanazol angegebenen Weise 3 Stunden lang auf 67° erhitzt. Dann wurde bei dieser Temperatur im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der gelblichweiße Rückstand wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht zur Entfernung des gebil-

deten Guanazols. Die alkoholischen Filtrate färbten sich an der Luft blaurot. Der Rückstand wurde aus 80 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Das Dihydrazidoamidopyrroldiazol krystallisierte daraus in rosaroten Blättchen. Es verlor diese Farbe, wenn es nochmals mit wenig Hydrazinhydrat auf 70° erwärmt wurde und krystallisierte dann rein weiß. Schmelzpunkt 202°.

0,0521 g gaben 35,6 ccm N bei 19° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_8N_8$:

N 77,77

Gefunden:

77,59 %.

Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids,

10 g Biuret (1 Mol.) wurden mit 20 g Hydrazinhydrat (4 Mol.) im Fraktionierkolben 3 Stunden lang auf 108° erhitzt. Geht man mit der Temperatur bis zum Siedepunkte des Hydrazinhydrats 118°, so entsteht Carbohydrazid offenbar durch Spaltung des Biurets und Hydrazidicarbonhydrazid jedenfalls durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das nach Pellizzari als Nebenprodukt entstehende Hydrazidicarbonamid. Während des Erhitzens zeigte sich lebhaft Ammoniakentwicklung und die ganze Masse wurde allmählich fest. Als dann wurde im Vakuum das überschüssige Hydrazinhydrat abgetrieben. Der weiße Rückstand wurde in heißem Wasser, in dem er sehr leicht löslich war, gelöst. Aus dem Filtrat schied sich unverändertes Biuret aus, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde eingeeengt, bis sich das Diammoniumsalz abzuschcheiden begann. Dieses krystallisierte aus heißem Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 195°. Ausbeute 6—7 g.

1. 0,1509 g gaben 69,5 ccm N bei 17° und 753 mm.

2. 0,1470 g gaben 67,6 ccm N bei 16° und 755 mm.

Berechnet für

$C_3H_5O_2N_4H_4$:

N 52,63

Gefunden:

I. II.

52,71 52,32 %.

Das Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids ist sehr leicht in heißem Wasser, schwer, auch in der Hitze, in Alkohol, nicht in Äther löslich. Mit verdünnter Chlorkalklösung ge-

schüttelt, tritt die schöne rosarote Färbung des Azodicarbonimids auf.

Hydrazidicarbonimid,

Das Diammoniumsalz wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Das ausfallende Benzalazin wurde abfiltriert und das Filtrat nach dem Durchschütteln mit Äther auf dem Wasserbade eingedampft. Der aus wenig Wasser umkrystallisierte Rückstand erwies sich als reines Hydrazidicarbonimid vom Schmelzpunkt 240°. Ausbeute 5 g.

Die wäßrige Lösung des Hydrazidicarbonimids färbt sich mit verdünnter Chlorkalklösung schön rosarot. Die Färbung geht nach dem Ansäuern in den überschichteten Äther über.

Benzylidenamidobiuret,

10 g Biuret (1 Mol.) wurden mit 25 g Hydrazinhydrat (5 Mol.) 8 Stunden lang auf 80°—85° erhitzt. Das Gemisch wurde unter Ammoniakentwicklung allmählich zum Teil fest und wurde bei 80° im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht; die alkoholischen Filtrate wurden eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und unter Zusatz von ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure mit Benzaldehyd geschüttelt. Die rein weiß ausfallende Benzylidenverbindung krystallisierte aus Alkohol in weißen Nadelchen vom Schmelzpunkt 207°. Der in absolutem Alkohol unlösliche Rückstand erwies sich als das Diammoniumsalz des Hydrazidicarbonimids.

0,1476 g gaben 34,7 ccm N bei 16° und 753 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4$:

N 27,18

Gefunden:

27,03 %.

Heidelberg, Ende Juni 1913.