Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CXIII. Beiträge zur Kenntnis der aromatisch-aliphatischen Diazoaminoverbindungen. (Über Arylazodicyandiamide);

von

R. von Walther und W. Grieshammer.

Die Versuche der Umsetzung von Diazoniumsalzen mit aliphatischen Aminen reichen teilweise schon ziemlich weit zurück und erstrecken sich darauf, Benzylamin und Analoga, andererseits sekundäre aliphatische Basen als Komponenten zu benutzen.¹⁾ Aus primären aliphatischen Aminen (Methylamin usw.) konnten nur Bisdiazoaminoverbindungen erhalten werden. Die gewöhnlichen primären Amine mit Diazoniumsalzen umzusetzen unter Erzielung von reinen Diazoaminoverbindungen, gelang erst später Dimroth²⁾, nachdem er die Existenz dieser Verbindungen durch eine von dem normalen Gang abweichende sehr interessante Reaktion festgelegt hatte. Hierdurch wurde die Kenntnis dieser Verbindungen, die bis dahin nur eine beschränkte gewesen war, stark erweitert. Dimroth³⁾ versuchte, Arylazide vom Typus des Diazobenzolimids mit Magnesiumhalogenalkylen umzusetzen. Er erhielt nach folgendem Reaktionsschema Diazoaminoverbindungen:

¹⁾ Baeyer u. Jäger, Ber. 8, 148; Wallach, Ann. Chem. 235 233; Goldschmidt u. Holm, Ber. 21, 1016; Goldschmidt u. Badl, Ber. 22, 928; Kröber, Ber. 23, 1028, 1032; Heussler, Ann. Chem. 260, 249.

²⁾ Ber. 38, 2328.

³⁾ Ber. 36, 909; 38, 670; 39, 3905, 40, 2376.

Kompliziertere gemischte aliphatische Diazoaminoverbindungen sind durch die schönen Arbeiten von Thiele¹⁾ über das sogenannte Diazoguanidin und auch von Hantzsch und Vagt²⁾ bei ihren Arbeiten über das gleiche Thema gewonnen worden. Thiele und Osborne wiesen nach, daß das Diazoguanidinnitrat sich in wäßriger Lösung mit Cyankalium in das sogenannte Diazoguanidincyanid umsetzt:

Hantzsch und Vagt übertrugen die Reaktion auf das Carbaminsäureazid und erhielten so das Diazoharnstoffcyanid. Diese Verbindungen müssen als eigentliche fette Diazoaminoverbindungen angesprochen werden. Die durch diese beiden Arbeiten festgelegte Umsetzungsfähigkeit des Ringes der Stickstoffwasserstoffsäure mit Blausäure hat dann weiter die Anregung gegeben, daß auch Diazobenzolimid auf sein Verhalten gegen Blausäure untersucht worden ist. Es gelang Wolf und Lindenhayn³⁾ der Nachweis, daß in derselben Weise die Reaktion mit diesem Körper eintritt. Die Reaktion verläuft nach der Formel:

So entstehen also voraussichtlich ganz allgemein nach dieser Art der Umsetzung Cyanverbindungen, die man als gemischte Diazoaminoverbindungen bezeichnen kann.

Damit erscheint aber die Möglichkeit, zu weiteren Repräsentanten der gemischten aromatisch-aliphatischen Diazoamidverbindungen zu gelangen, noch nicht erschöpft. Der naheliegende Gedanke, von den bis jetzt bekannten beständigen Diazoaminoverbindungen, etwa vom Nitramid oder Diazourethan, auszugehen und diese mit Aminen zu kuppeln, ist schon dadurch erledigt, daß Hantzsch ihre Unfähigkeit zu kuppeln nachgewiesen hat. Daß das Diazoguanidinnitrat diese

¹⁾ Ann. Chem. 270, 1; 305, 64.

²⁾ Ann. Chem. 314, 340.

³⁾ Ber. 37, 2374.

Fähigkeit nicht besitzt, ist zu verstehen, nachdem Hantzsch bewiesen hat, daß es kein Diazosalz, sondern ein Salz des Carbamidimidazids ist. Die erwähnte Umsetzungsfähigkeit mit Blausäure beruht auf dem spezifischen Verhalten des in der Verbindung enthaltenen Azidringes. Hiernach war es also unmöglich, Verbindungen mit der Atomgruppe $\text{N}\equiv\text{N}-\text{NH}$ aus solchen Ausgangsmaterialien und Aminen zu gewinnen.

Um so interessanter war die Frage, ob nicht die gleiche Gruppe sich auch dadurch einführen ließe, daß man reine Diazosalze z. B. auf Guanidin und ähnliche Verbindungen zur Einwirkung bringt. Dieser an sich so nahe liegende Versuch ist bis jetzt noch nicht ausgeführt worden.

An sich war eine Umsetzung zwischen Guanidin und z. B. Diazobenzol zu erwarten, wissen wir doch, daß auch Ammoniak sich mit Diazobenzol, wenn auch verwickelt, umsetzt. Es liegt nun der Fall vor, daß tatsächlich die einfacheren aromatischen Diazosalze sich mit Guanidin ganz normal kuppeln lassen unter Erzielung brauchbarer, beständiger Verbindungen. (Diese Versuche sind im hiesigen Institut ausgeführt, aber noch nicht publiziert worden.) Es ist anzunehmen, daß auch derivierte Guanidinverbindungen geeigneter Art sich ähnlich verhalten werden. Ebenso interessant ist sicher die Frage, wie sich Dicyandiamid und seine Abkömmlinge gegen Diazoverbindungen verhalten werden. Während wir im Guanidin einen stark basischen Körper haben, sind die letztgenannten Verbindungen saurer Natur, weshalb ein abweichender Reaktionsverlauf im Bereich der Möglichkeit lag. Der Versuch entschied dahin, daß sie normale Diazoverbindungen ergeben.

Das Dicyandiamid kuppelt mit aromatischem Diazotat in alkalischer Lösung. Auf Säurezusatz fällt die unlösliche Diazoaminverbindung aus. Die Ausbeute läßt zu wünschen übrig. Wird aber das Filtrat von neuem alkalisch gemacht und wiederum angesäuert, so entsteht eine frische Fällung, und den gleichen Vorgang kann man mit ähnlichem Erfolg öfters wiederholen, doch werden die Ausscheidungen von Ausfällung zu Ausfällung geringer. Zur Erklärung dieses Umstandes könnte man daran denken, daß die zur Ausfällung zugesetzte Mineralsäure spaltend wirkt, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt. Dem steht entgegen, daß die Verhältnisse

beim Ausfällen mit der schwach dissoziierten Essigsäure ganz analoge sind. Außerdem ist aus der wäßrigen Lösung des rein dargestellten Natriumsalzes des Kuppelungsproduktes durch Zusatz von Säure wieder die ganze Menge der freien Verbindung zurückzugewinnen. Erst beim Kochen der wäßrigen Suspension der freien Verbindung findet schnelle Zerlegung statt in Dicyandiamid unter gleichzeitigem Zerfall des aromatischen Kuppelungsteiles. Die Möglichkeit, daß eine partielle Isomerisation des Benzoldiazotats zu dem nicht kuppelungsfähigen Antidiazotat in der alkalischen Lösung eintritt, ist wenig wahrscheinlich, da dies erst in stark alkalischer Lösung stattfindet. Es müßte sich dann das gleiche zeigen bei allen Kuppelungen mit Benzoldiazotat. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt die Praxis.

Vielleicht bildet der Umstand, daß das Dicyandiamid in alkalischer Lösung partiell in ein Dinatriumsalz übergeht, welches möglicherweise das kuppelungsfähige Produkt ist, die Erklärung.

Ein mit dem m-Toluidinkörper ausgeführter Versuch, durch Verlängerung der Einwirkungszeit eine höherprozentige Ausbeute zu erzielen, schlug fehl. Die Reaktionsgeschwindigkeit hat also keinen so großen Einfluß, daß damit die unvollständige Kuppelung erklärt werden könnte.

Der Reaktionsverlauf läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

Das amphotere Cyanamid kuppelt in derselben Weise wie das Dicyandiamid. Das basische Dicyandiamidin kuppelt ebenfalls in alkalischer Lösung.

Die Diazoaminoverbindungen des Dicyandiamids besitzen, wie viele aromatische und aliphatische Diazoaminoverbindungen, sauren Charakter.¹⁾ Sie addieren jedoch ebenso wie Diazoaminobenzol Chlorwasserstoff. Die freien Verbindungen

¹⁾ Dimroth, Ber. 39, 3905.

geben beim Kochen mit Wasser reichliche Mengen Dicyandiamid und Schmieren, die aus dem aromatischen Anteil hervorgehen. Phenole lassen sich entweder gar nicht oder nur in geringer Menge nachweisen, wobei jedoch der Anthranilsäurekörper eine Ausnahme macht, da reichlich Salicylsäure entsteht. Aromatisches Amin konnte nie nachgewiesen werden.

Wegen des Auftretens des Dicyandiamids und wegen des Fehlens von Aminen bei der Spaltung wird man die Konstitution der Kuppelungsprodukte als Benzolazodicyandiamid von der Formel:

annehmen können. Die andere Möglichkeit,

würde Cyanharnstoff und Anilin ergeben müssen. Wegen der Einseitigkeit der Spaltung ist auch eine Phasotropie ausgeschlossen.

Der Wasserstoff der Diazoaminogruppe läßt sich durch Metall sowie durch positive Gruppen wie Methyl und Benzyl ersetzen.

Beim Kochen der Methylverbindung des p-Toluolazodicyandiamids mit verdünnter Schwefelsäure entstehen als Zersetzungsprodukte Kresol und Monomethyltoluidin, die einwandfrei nachgewiesen werden konnten. Kresol trat in relativ geringer Menge auf. Dieses Resultat ist am einfachsten dahin zu deuten, daß bei der Methylierung das Methyl vornehmlich an das Stickstoffatom des aromatischen Restes tritt, daß zu gleicher Zeit aber auch ein isomeres Methylderivat in geringer Menge entsteht, und ferner, daß beide durch die Krystallisation nicht vollkommen getrennt werden konnten. Es wurden allerdings nur das aromatische Amin und Phenol isoliert.

Die Benzolazodicyandiamide sind im übrigen nicht besonders reaktionsfähig. Es liegt dies mit an der Schwerlöslichkeit in den meisten Lösungsmitteln, sowie an der Neigung, beim Erwärmen zu zerfallen. So läßt sich die Diazogruppe durch Hydrosulfit, Zinnchlorür, sowie Zink und Natronlauge nicht reduzieren. Eine Umsetzung der Iminogruppe mit Kohlen-

oxychlorid, Benzoylchlorid, Formaldehyd, Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid, salpetriger Säure, Phenylsenföf und Carbanil läßt sich nicht erzielen. Die Cyangruppe reagiert mit Schwefelammon bzw. Schwefelwasserstoff nicht.

Zwar läßt sich eine Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zink erreichen, aber sie führt zur vollen Spaltung. Es wurde nur das aromatische Amin erhalten. Ein Aminodicyandiamid, welches erhofft wurde, konnte nicht isoliert werden.

Die Spaltung der Benzolazodicyandiamide verläuft unter verschiedenen Bedingungen verschieden. In wäßriger oder schwach saurer Suspension tritt beim Erhitzen, wie schon oben beschrieben, die allen Diazoaminokörpern eigentümliche Spaltung in Stickstoff, Amin und Phenol bzw. Schmieren ein.

Anders verläuft die Reaktion, wenn man in wäßriger, oder meist vorteilhafter in alkoholischer Suspension, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt ist, oder in die Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird, arbeitet. Bei dieser interessanten Reaktion entsteht unter Stickstoffaustritt ein Phenylguanylharnstoff.

Um den Konstitutionsbeweis zu liefern, sowie um den Verlauf dieser eigenartigen Reaktion näher kennen zu lernen, wurden verschiedene Versuche unternommen, um auf anderem Wege zu demselben Körper zu gelangen. Die erste Annahme über den Verlauf der erwähnten Spaltung war die, daß neben Cyanharnstoff Anilin¹⁾ entstanden war, und daß das Anilin sich dann an die vorhandene Cyangruppe anlagert, wobei ein Phenylguanylharnstoff entstehen müßte:

Zu einem solchen Körper müßte man gelangen bei der Addition von salzsaurem Anilin an Cyanharnstoff. Da in der-

¹⁾ Eine Bildung von Anilin war allerdings bei keinem unserer Spaltungsversuche beobachtet worden.

selben Richtung schon die Addition von Chlorammon an Cyanharnstoff, und zwar unter Benutzung von Cyanharnstoffsilber, wobei Dicyandiamidin entsteht, mit Erfolg durchgeführt worden ist¹⁾, so konnte auch die Addition von salzsaurem Anilin als möglich angesehen werden. Der angestellte Versuch ergab Phenylharnstoff und einen nicht näher untersuchten Körper.

Wie Bamberger²⁾ gezeigt hat, bildet sich aus Kaliumcyanat und salzsaurem Guanidin beim trockenen Erhitzen Guanylharnstoff:

Auf diese Reaktion gründet sich der zweite Versuch zur Synthese. Phenylguanidinnitrat sollte mit Kaliumcyanat umgesetzt werden:

Es wurde jedoch nicht die erwartete Harnstoffverbindung, sondern kohlensaures Phenylguanidin bzw. ein bei 290° noch nicht schmelzender Körper erhalten. Nun wurde versucht, aus Phenylguanylguanidin einen Ammoniakrest zu eliminieren:

Um dies zu erreichen, wurde mit Wasser im Einschlußrohr erhitzt. Es wurden Körper erhalten, die bei 290° noch nicht schmelzen. Die Einwirkung von salpetriger Säure gibt Schmierer, während durch Kochen mit Barythydrat Phenylharnstoff entsteht.

Schließlich führte die Verseifung des von Wheeler³⁾ zuerst dargestellten Phenylcyan Guanidins mittels alkoholischer oder wäßriger Salzsäure zum Ziele:

¹⁾ Emich, Monatsh. 10, 343.

²⁾ Ber. 20, 69.

³⁾ Chem Centr. 1903, II, S. 662.

Der entstehende Phenylguanylharnstoff ist identisch mit dem Körper, der bei der Alkoholsalzsäurespaltung des Benzolazodicyandiamids entsteht. Demnach verläuft diese in folgender Weise:

Damit ist die Struktur des Spaltungsproduktes erwiesen.

Die beiden Spaltungen mit verdünnter (I) bzw. konzentrierter (II) Salzsäure verlaufen demnach nach verschiedenen Richtungen:

Die Erklärung macht bei Anwendung von rein strukturellen Gesichtspunkten Schwierigkeiten. Zieht man die Anschauungen von Hantzsch über die Stereochemie der Diazokörper heran, so kann man sich dadurch schon eher eine Erklärung schaffen.

Man wird dann sagen können, daß der erste Fall die Zerlegung des stabilen Antikörpers vorstellt, während der zweite Fall darauf hinausläuft, daß durch die Mitwirkung der Salzsäure ein Additionsprodukt entsteht, welches der Synform entspricht:

Dieses liefert uns dann bei der Zersetzung das Phenylcyanguanidin, welches sekundär unter Verseifung des Nitrils zum Säureamid in den Phenylguanylharnstoff übergeht:

Tatsächlich erhält man auch in ätherischer Suspension des Benzolazodicycyandiamids beim Einleiten von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure ein salzsaures Salz. Dieses ist sehr empfindlich und gibt beim Eintragen in warmes Wasser unter Stickstoff- und Chlorwasserstoffabgabe Phenylcyanguanidin.

Auf diesem Wege wurden verschiedene Arylcyanuanidine aus den entsprechenden Benzolazodicycyandiamiden dargestellt. Mit zunehmender Azidität scheint die Fähigkeit der Arylazodicycyandiamide, mit Salzsäure Additionsverbindungen zu geben, abzunehmen. So konnte mit p-Brombenzolazodicycyandiamid das entsprechende Cyanguanidin nur in Spuren erhalten werden. Mit der o-Carbonsäure des Benzolazodicycyandiamids (aus Anthranilsäure) schlugen die Versuche überhaupt fehl.

Unter den bis jetzt dargestellten Diazoaminoverbindungen ist unseres Wissens kein Fall bekannt, der eine Analogie zur Zersetzung nach Gleichung II vorstellt.¹⁾ Würden die Diazo-

¹⁾ Es drängt sich jedoch ein Vergleich auf mit dem Bisdiazoaminobenzol von Griess (Ann. Chem. 137, 81) und dem Bisdiazobenzolanilid, welches mit alkoholischem Ammoniak in Diazoaminobenzol zerfällt:

Bucherer und Wolff (Ber. 42, 885) haben bei der Behandlung von Bisparanitrodiazoaminobenzol mit Ammoniumacetat einen ähnlichen Zerfall bekommen:

Anschauungen über den Verlauf dieses Zerfalls der genannten Bisdiazoaminoverbindungen haben sowohl Bamberger (Ber. 27, 2600) wie auch Bucherer und Wolff (Ber. 42, 885) niedergelegt.

aminobenzole in gleicher Weise zerfallen, so müßten dabei unter Stickstoffverlust Diphenylamine hervorgehen:

Eine Synform, welche einen solchen Zerfall zeigen müßte, ist von Hantzsch bei diesen Körpern eifrig gesucht aber nicht gefunden worden.¹⁾ Er hatte die Absicht, durch das Auffinden eines konkreten Repräsentanten der Synreihe ein Beweisstück für seine stereochemischen Theorien zu bekommen. Bei den von uns studierten Benzolazodicyandiamiden liegt demnach ein solcher Fall vor. Wenn auch die Ähnlichkeit in der strukturellen Zusammensetzung keine volle ist, so dürfte sie doch genügend groß sein, um hier eine Parallele ziehen zu können.

Aber etwas absolut Beweiskräftiges hat diese Ansicht über die interessante, verschiedenartige Zerfallsreaktion des Benzolazodicvandiamidkörpers doch nicht. Das würde erst erreicht, wenn es gelungen wäre, die Synform als solche einwandfrei zu isolieren. Dies ist leider nicht gelungen. Selbst beim Zerlegen des aus der Äthersuspension gewonnenen salzsauren Salzes in starker Kälte mit Wasser, auch unter Mitbenutzung von Natriumacetat, trat rasch Zersetzung in Phenylecyan Guanidin ein.

Benzolazodicyandiamid oder 1-Phenyltriazen-2-cyanamidimidmethan²⁾,

46 g Anilin werden mit 110 ccm konzentrierter Salzsäure und 36 g Nitrit in der üblichen Weise diazotiert. Jodkaliumstärkepapier muß kräftig reagieren, da sonst bei Alkalizusatz

¹⁾ Hantzsch, Ber. 27, 1857; Bamberger, Ber. 27, 2596.

²⁾ Thiele (Ann. Chem. 305, 65) hat für die Stickstoffwasserstoff-gruppierung $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}_2$, von der sich die Diazoaminoverbindungen ableiten lassen, den Namen Triazen eingeführt. Zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten benutzen Wolf und Lindenhayn (Ber. 37, 2375) die Zahlenfolge

Diazoaminobenzol ausfällt.¹⁾ Eine Probe mit Natronlauge versetzt, muß längere Zeit klar bleiben.

Zu der durch eingeworfene Eisstücke gekühlten Lösung gibt man 44 g in Wasser gelöstes Dicyandiamid (1 Mol. Anilin: 1 Mol. Dicyandiamid). Die Mischung im Gesamtvolumen von etwa 3 Liter wird mit einem geringen Überschuß von Natronlauge versetzt, wobei die gelbe Färbung in Rot übergeht. Hat man nicht genügend verdünnt, so fällt leicht Diazoaminobenzol beim Alkalischemachen aus. Ein Zusatz von Natriumacetat vor dem nun folgenden Ansäuern hat keinen besonderen Vorteil. Noch ehe eine erhebliche Trübung auftritt, d. h. nach etwa $\frac{1}{2}$ —1 Minute (Reagenzglasprobe), wird mit verdünnter Salzsäure die bei der Kuppelung entstandene Diazoaminoverbindung ausgefällt und dann abgesaugt. Es zeigt sich, daß nur ein Teil der Komponenten in Reaktion getreten ist. Durch etwa 5—6 mal wiederholtes Alkalischemachen und nachfolgendes Ansäuern und Absaugen erhält man etwa 70 g Rohprodukt. Ob man nun eine halbe oder eine Minute mit dem Ansäuern wartet, hat auf die Menge der Ausfällung keinen erheblichen Einfluß. Säuert man dagegen sofort nach dem Alkalischemachen an, so erhält man, besonders bei Reagenzglasversuchen, häufig keine Fällung. Bei längerem Stehenlassen des alkalischen Ansatzes scheiden sich Diazoaminobenzol und Schmier ab. Letztere entstehen besonders beim Erwärmen, neben Stickstoffentwicklung. Nimmt man einen Überschuß von Benzoldiazoniumchlorid, so tritt die Trübung und Zersetzung rascher ein, während umgekehrt bei einem Überschuß von Dicyandiamid die Lösung länger klar bleibt.

Zur Reinigung wird die wäßrige Lösung des weiter unten beschriebenen Natriumsalzes mit verdünnter Salzsäure gefällt. Der so gereinigte Körper zersetzt sich unter Verpuffung bei 112°. Die Dauer des Erhitzens kurz unterhalb der Temperatur des Zersetzungspunktes hat auf diesen selbst Einfluß. Dasselbe gilt auch für die später beschriebenen analogen Körper. Der Zersetzungspunkt ist deshalb nicht besonders charakteristisch. Die Verbindung kann ohne Schaden eine Stunde lang auf 80°—90° erhitzt werden. Sie ist sehr leicht löslich in Alkalien,

¹⁾ Dimroth, Ber. 38, 2328.

Ammoniak und Pyridin, mit welchem man ein in Pyridin leicht lösliches, gelbliches Pyridinsalz erhält. Sie ist löslich in warmem, absolutem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in gewöhnlichem, wasserhaltigem Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther, und unlöslich in Wasser und absolutem Äther. Mit Wasser kann man die Verbindung aus der alkoholischen Lösung fällen. Aus Alkohol kann umkrystallisiert werden, jedoch darf man nur auf 60° erwärmen, da sonst Zersetzung unter Stickstoffentwicklung und Aldehydbildung eintritt. Der Zersetzungspunkt der zweimal aus Alkohol umkrystallisierten Substanz liegt bei 123°. Die Verbindung krystallisiert in Prismen. Sie ist reib- und stoßbeständig, verpufft mit konzentrierter Schwefelsäure und zersetzt sich langsam mit kalter konzentrierter Salz- und Salpetersäure.

Beim Kochen mit Wasser entweicht Stickstoff, und es entstehen phenolartig riechende, braune, schmierige Zersetzungsprodukte. Die trübe Flüssigkeit, die durch kolloidal gelöste Schmieren braun gefärbt ist, wird von den abgeschiedenen Schmieren abfiltriert. Im Filtrat wird mit Silbernitrat Dicyandiamid in großer Menge nachgewiesen. Dagegen läßt sich Phenol in einem abdestillierten Anteil nur unsicher durch Geruch und Eisenchloridreaktion nachweisen.

Wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man ein Destillat, in dem deutlich Phenol neben Dicyandiamid nachweisbar ist. Die Menge des Phenols ist sehr gering, denn die Eisenchloridreaktion ist schwach. Anilin ist im Destillat der alkalisch gemachten Flüssigkeit weder bei neutraler noch bei saurer Spaltung nachzuweisen.

Bei saurer Spaltung, unter Anwendung von etwa 15proz. Salzsäure, entsteht, wie erwähnt und wie später ausführlich besprochen werden soll, ein Salz des Phenylguanylharnstoffs.

Bei der Spaltung des p-Toluol- sowie p-Chlorbenzoldicyandiamids mit Wasser konnte ein Phenol nicht nachgewiesen werden. Dicyandiamid entsteht auch hier reichlich. Der aromatische Anteil bildet offenbar die Schmieren, die jedoch nicht näher untersucht werden konnten. Der Anthranilsäurekörper zerfällt dagegen glatt in Salicylsäure und Dicyandiamid.

Nach diesen Versuchen ist man wohl berechtigt, für den

gefundenen Körper die Konstitution als Benzolazodicycandiamid von der Formel

anzunehmen.

0,0947 g gaben 0,1767 g CO_2 und 0,0380 g H_2O .

0,0938 g gaben 34,5 ccm N bei 11° und 765 mm.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_8$. Gef. C (51,06) $-0,18$; H (4,26) $+0,23$; N (44,68) $-0,18\%$.

Das Studium des chemischen Verhaltens der freien Verbindung macht wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit einige Schwierigkeiten. Chemische Umsetzungen konnten erwartet werden auf Grund der Anwesenheit der Cyan-, der Amido- und der Diazoamidogruppe.

Leitet man in die ammoniakalische Lösung der Verbindung mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff und läßt dann einige Tage stehen, so scheidet sich wieder die unveränderte Verbindung in Krystallen ab. Eine Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die Cyangruppe des Dicyandiamids selbst geht übrigens auch schwer vonstatten. Sie tritt erst, wie Bamberger¹⁾ gezeigt hat, nach mehrtägiger Behandlung bei 70° ein, und bei gewöhnlicher Temperatur bleibt auch nach zwei Monaten der weitaus größte Teil des Dicyandiamids unverändert.

Erhitzt man die freie Verbindung mit Formaldehyd, so krystallisiert beim Abkühlen die freie Verbindung in geringer Menge wieder aus. Bei Gegenwart von Alkohol tritt Verharzung ein. Schwefelkohlenstoff mit der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes einige Tage lang stehen gelassen, setzt sich nicht um. Kohlenoxychlorid fällt die unveränderte Verbindung aus der Lösung des Natriumsalzes aus. Phenylsenföl sowie Karbanil der Äthersuspension der freien Verbindung zugesetzt, reagieren nicht. Mit Essigsäureanhydrid sowie mit Benzoylchlorid erhält man in alkalischer und in Pyridinlösung Zersetzung unter Schmierbildung. Eine Eisessiglösung der freien Verbindung mit Nitrit versetzt und am nächsten Tage, nachdem neutralisiert ist, ausgeäthert, ergibt als Eindunstrückstand Schmieren. Die Diazogruppe läßt sich weder mit Hydro-

¹⁾ Ber. 16, 1460.

sulfit oder Zinnchlorür, noch mit Zink und verdünnter Salzsäure reduzieren.

Die Einwirkung alkoholischer und ätherischer Salzsäure ergibt interessante Zersetzungsprodukte, die später zusammenhängend besprochen werden sollen. Die freie Verbindung mit 10prozent. Natronlauge versetzt, gibt einen Krystallbrei des Natriumsalzes, der abgesaugt in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich ist. Es wird deshalb am besten zur Darstellung Natriumäthylat benutzt.

7 g Natrium werden in 200 ccm absolutem Alkohol gelöst und dann 50 g feingepulverte, freie Verbindung eingetragen, wobei sich das Natriumsalz bildet. Der Brei wird abgesaugt und mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen. Das Natriumsalz wird aus etwa $\frac{3}{4}$ Liter Alkohol umkrystallisiert. Um größere Verluste zu vermeiden, wird die Mutterlauge wiederholt zum Lösen benutzt. Ausbeute: 25 g. Gelbe Nadeln. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen ein Teil unreines Natriumsalz zurückgewonnen werden.

Das Natriumsalz ist beim Erhitzen bedeutend beständiger als die freie Verbindung. Chlorammon fällt ebenso wie eine Säure aus der wäßrigen Lösung die freie Verbindung. Säure fällt die freie Verbindung vollständig aus.

0,0909 g gaben 0,0299 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{Na}$. Gef. Na (10,95) — 0,27 %.

Ein Ammonsalz entsteht beim Eintragen der freien Verbindung in alkoholische Ammoniaklösung. In Alkohol ist es leicht löslich. Es ist daraus in Prismen zu erhalten. In Wasser dagegen dissoziiert das Salz teilweise. Das Silber-salz wird aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein gelbes Pulver, welches beim Erhitzen verpufft, jedoch schwächer als die freie Verbindung. Bleisalz: gelb. Kobaltosalz: blaurot. Ferrisalz: gelb. Ferrosalz: rostbraun, an der Luft gelbbraun werdend.

2-Phenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

2 g Natriumsalz werden mit 2 g Jodmethyl und 100 ccm Alkohol 2 Stunden lang erwärmt. Die Lösung wird dann mit

Wasser versetzt und die ausfallende Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, wobei man gelbe Nadeln erhält. Die Verbindung läßt sich einfacher durch Schütteln der alkalisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat herstellen, wie es bei dem aus diazotiertem p-Toluidin erhaltenen Körper beschrieben wird. Bei diesem Körper wurde auch die Konstitution durch Spaltung untersucht.

Zersetzungspunkt 167° — 168° . Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser, Natronlauge und Eisessig.

0,0875 g gaben 31,1 ccm N bei 16° und 755 mm.

$C_9H_{10}N_6$. Gef. N (41,58) +0,13%.

2-Phenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

Durch einstündiges Erhitzen der Natriumverbindung mit der berechneten Menge Benzylchlorid und wenig Alkohol erhält man eine mittelmäßige Ausbeute der Benzylverbindung. Schneller kann man in Pyridinlösung arbeiten, jedoch ist das Produkt weniger rein. 1 g Natriumsalz wird mit 10 ccm Pyridin und 1 ccm Benzylchlorid versetzt und angewärmt. Unter Wärmeentwicklung entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der durch Wasserzusatz die durch Verunreinigungen rotgefärbte Benzylverbindung ausgefällt wird. Sie wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert und bildet farblose, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 165° — 166° .

0,1025 g gaben 0,2425 g CO_2 und 0,0479 g H_2O .

0,0829 g gaben 21,4 ccm N bei 15° und 753 mm.

$C_{15}H_{14}N_6$. Gef. C (64,72) —0,19; H (5,05) +0,18; N (30,23) +0,09%.

2-Phenyl-2-paranitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

6 g Natriumsalz in alkoholischer Lösung und 6 g p-Nitrobenzylchlorid werden 1 Stunde lang erhitzt. Die auskrystalli-

sierende Verbindung wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Essigester gewaschen. Durch Lösen in Essigester und teilweises Eindunsten wird zweimal umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Zersetzungspunkte 162° . Löslich in Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser.

p-Toluolazodicyandiamid oder 1-p-Tolyltriazon-
2-cyanamidimidmethan,

Die Darstellung erfolgt in derselben Weise wie bei dem Benzolazodicyandiamid, und zwar werden auf 53 g p-Toluidin, 110 ccm konzentrierte Salzsäure, 36 g Nitrit, 44 g Dicyandiamid und etwa 3 Liter Wasser angewendet. Die Fällung wird fünfmal wiederholt. Durch Zugabe von Eis wird die Flüssigkeit stets kalt gehalten. Die Ausbeute beträgt 90 g. Die Reinigung erfolgt wieder über das Natriumsalz. Von 133° an beginnt langsame Zersetzung unter Sinterung und Dunkelfärbung. Aus Alkohol erhält man gelbe Rhomben. Sehr schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol.

0,1084 g gaben 36,7 ccm N bei 19° und 757 mm.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_6$. Gef. N (41,58) — 0,25 %.

Um das Natriumsalz darzustellen, werden 7 g Natrium in 200 ccm Alkohol gelöst und in die Lösung 50 g freie Verbindung eingetragen. Das Salz scheidet sich sofort ab. Es wird abgesaugt und mit Ligroin ausgewaschen. Zur Reinigung wird aus 200 ccm absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Mutterlauge wiederholt benutzt wird. Die Ausbeute beträgt 30 g. Gelbe Nadeln. Durch Eindampfen können aus der Mutterlauge noch 20 g gewonnen werden.

Die Löslichkeit des Natriumsalzes in Alkohol ist hier größer als beim Natriumsalz des Benzolazokörpers. Das Kaliumsalz läßt sich in der gleichen Weise darstellen.

2-p-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

20 g freie Verbindung werden in 300 ccm Wasser und 80 ccm Natronlauge gelöst. Dann wird mit etwa 2 g Dimethylsulfat geschüttelt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Methylverbindung ab. Da diese erste Fällung gewöhnlich unrein ist, wird sie gesondert abgesaugt. Nun wird abwechselnd Dimethylsulfat zugegeben, geschüttelt und abgesaugt, bis man keine Fällung mehr erhält. Die Lösung muß stets Alkali im Überschuß enthalten. Die Methylverbindung wird erst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und schließlich zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol. Läßt sich aus Alkohol sowie 90prozent. Essigsäure umkrystallisieren. Zersetzungspunkt: 155°—158°. Gelbe Nadeln.

0,0891 g gaben 0,1840 g CO₂ und 0,0341 g H₂O.

0,0968 g gaben 32,2 ccm N bei 14° und 755 mm.

C₁₀H₁₂N₆. Gef. C (56,34) —0,02; H (4,22) +0,06; N (39,44) —0,13%.

Diazostickstoff nach Mehner¹⁾: 0,3541 g gaben 39,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	13,55	12,82 % .

Säurespaltung der Methylverbindung.

Wie schon erwähnt, ergibt die Spaltung des Benzolazodicyandiamids mit Wasser Dicyandiamid und Phenol bzw. Schmieren. Anilin konnte nicht nachgewiesen werden. Dieselbe Spaltung tritt mit verdünnten Säuren ein. (Mit konzentrierteren Säuren verläuft die Spaltung in anderer Richtung, wie später beschrieben wird.) Diese Befunde sind eindeutig, da sich die gleichen Verhältnisse auch bei den analogen Körpern wiederholen. Es war nun interessant zu prüfen, wie sich die alkylierten Diazoaminoverbindungen gegen verdünnte Säuren verhalten würden. Gegen Wasser und verdünnte Säuren sind sie beständiger als die Muttersubstanzen. Der Zerfall ergibt als Spaltungsprodukt alkyliertes Anilin, hier also Methyl-p-Toluidin

¹⁾ Dies. Journ. [2] 63, 304.

und die andere Hälfte Dicyandiamid, welches bei dem längeren Kochen mit Säure weiter zerfällt. Neben dem Methyltoluidin trat in geringer Menge, ca. 0,5 g bei dem unten angeführten Ansatz, p-Kresol auf. Dieses konnte einwandfrei durch den Geruch, durch die Eisenchloridreaktion und durch die Gewinnung der Benzoylverbindung vom Schmp. 71° nachgewiesen werden. Die Interpretation dieses Befundes kann nur dahin lauten, daß bei der Methylierung des Benzolazokörpers die Methylgruppe an das Stickstoffatom des aromatischen Amins tritt¹⁾, daß aber andererseits sich in kleiner Menge ein Isomeres bildet, welches bei der Reinigung nicht entfernt werden konnte, aber natürlich keinen Einfluß auf das Analysenresultat hatte. Der Ausfall der Alkylierung ist kein Beweis für den Sitz des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffatoms.

7 g der Methylyverbindung werden 3 Stunden lang am Rückflußkühler mit 400 ccm 3prozent. Schwefelsäure erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Dann werden 200 ccm abdestilliert, das Destillat ausgeäthert und der Äther verdunstet. Der Eindunstrückstand, ein Öl, löslich in Natronlauge und daraus fällbar mit Salzsäure, riecht deutlich nach Kresol und gibt die Eisenchloridreaktion auf Phenole. Gibt man zu der nunmehr Kresol nicht mehr enthaltenden Lösung Natronlauge, so erhält man eine Fällung, die durch Kochsalzzusatz noch verstärkt wird. Es sind Öltröpfchen. Beim Erhitzen tritt ein anisähnlicher Geruch auf. Beim Destillieren der alkalischen Lösung tritt im Anfang und zuletzt, wenn die Lösung schon weiter eingedampft ist, starker Ammoniakgeruch infolge der Zersetzung der Cyan- bzw. Harnstoffverbindungen, auf.

Das Destillat, welches in Salzsäure aufgefangen wird, wird eingedampft, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die Ätherlösung wird filtriert, getrocknet und eingedunstet. Das zurückbleibende Öl wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Unter Kühlung gibt man Nitritlösung zu. Das sofort ausfallende Nitrosamin wird aus einem Alkoholäthergemisch umkrystallisiert. Große, gut ausgebildete Prismen. Schmp. 53°. Es ist das Nitrosamin des Monomethyltoluidins.²⁾

¹⁾ Ber. 37, 2374.

²⁾ Ber. 10, 1584; 24, 2081.

2-p-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

4,5 g Natriumsalz, 7 g Alkohol und 4 g Benzylchlorid werden $\frac{1}{2}$ Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Es krystallisiert die Benzylverbindung aus, die mit Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert wird.

Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol. Farblose, verfilzte Nadeln vom Zersetzungspunkt 163° .

0,0819 g gaben 20,2 ccm N bei 15° und 753 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$. Gef. N (28,77) +0,19 %.

2-p-Tolyl-2-p-nitrobenzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

Zur Darstellung wird p-Nitrobenzylchlorid verwendet. Schwach gelb gefärbte Nadeln vom Zersetzungspunkt 158° . Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Essigester.

Um eine Umsetzung mit der Amido- bzw. Imidogruppe des p-Toluolazodicyandiamids zu erreichen, wurde dieses mit Benzaldehyd erwärmt. Es setzt sofort eine lebhafte Zersetzung unter Aufschäumen ein, die auch ohne Erwärmen sich fortsetzt. Beim Erkalten krystallisiert ein Körper aus, der durch Analyse, Schmelzpunkt und Silbersalz als Dicyandiamid erkannt wird. Daneben entstehen rote Schmierer, Stickstoff und Phenol. Es tritt also eine Spaltung in die Komponenten ein.

0,1105 g gaben 63,6 ccm N bei 19° und 757 mm.

$\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4$. Gef. N (66,67) +0,25 %.

Die Reduktion der Diazogruppe mit Zinnchlorür in saurer, sowie Hydrosulfit und Zink in alkalischer Lösung gelang nicht.

Aromatische Diazoaminoverbindungen lassen sich leicht in Aminoazoverbindungen umlagern. Wie der folgende Versuch zeigt, gelingt dies bei den hier vorliegenden gemischten Diazoaminoverbindungen nicht.

2 g p-Toluolazodicyandiamid werden mit p-Toluidin und etwas salzsaurem Anilin 8 Stunden lang auf 60° erwärmt, 12 Stunden lang stehen gelassen und dann wieder geschmolzen. Die Schmelze wird in konzentrierte Salzsäure, die mit Eis versetzt ist, eingegossen. Nun wird abgesaugt und mit wenig verdünnter Salzsäure nachgewaschen. Die entstandene salzsaure Verbindung wird in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt. Die ausfallende freie Verbindung wird aus Alkohol umkrystallisiert. Zu diesem Zwecke wird zu der heißen alkoholischen Lösung so viel Wasser zugesetzt, bis Trübung eintritt.¹⁾ Wie der Schmelzpunkt und die Analyse ergibt, ist Aminoazoparatoluol entstanden. Schmp. 117°. Es tritt also eine Aufspaltung in die Komponenten ein. Das Diazoniumsalz reagiert mit dem Toluidin unter Bildung der betreffenden Aminoazoverbindung.

0,0871 g gaben 13,9 ccm N bei 19° und 757 ccm.

$C_{14}H_{16}N_8$. Gef. N (18,66) —0,08%.

o-Toluolazodicyandiamid oder 1-o-Tolyltriazin-
2-cyanamidimidmethan,

Die Methode der Darstellung und die angewendeten Mengen sind dieselben wie bei der Paraverbindung. Während diese sofort ziemlich rein ausfällt, erhält man bei der Kupplung der Orthoverbindung viel Verunreinigung²⁾ durch Schmieren und Diazoaminotoluol. Die rohe Verbindung wird deshalb in verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung filtriert. Durch Fällern mit Salzsäure bekommt man jetzt ein rein gelbes Produkt, das in Natronlauge vollständig löslich ist. Die Reinigung wird über die Natriumverbindung durchgeführt, die in der früher beschriebenen Weise dargestellt wird. Zersetzungspunkt: 114°. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser. Da die Analysen der Methyl- und Benzylverbindung der angenommenen Formel entsprechende Resultate ergeben, wurde auf eine Analyse der freien Verbindung verzichtet.

¹⁾ Stadel u. Bauer, Ber. 19, 1952; 25, 1349.

²⁾ Vermutlich entsteht Indazol.

Das Natriumsalz krystallisiert in gelben Nadeln. Es ist leicht löslich in warmem, absolutem Alkohol, dagegen schwer löslich in Ligroin und Benzol.

2-o-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

Die Methylverbindung wird durch Schütteln der alkalisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat leicht erhalten. Die nach kurzer Zeit ausfallende Verbindung wird zur Reinigung in warmem Alkohol gelöst und das Filtrat mit Wasser wieder ausgefällt. Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Zersetzungspunkt 152°. Löslich in warmem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Lösung der Verbindung in verdünntem oder absolutem Alkohol ist gegen Erhitzen empfindlicher als die Lösung des Methylkörpers der Paraverbindung.

0,0833 g gaben 27,6 ccm N bei 12° und 754 mm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6$. Gef. N (39,44) - 0,07%.

2-o-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

7 g Natriumsalz werden mit 100 g absolutem Alkohol und 5 g Benzylchlorid 1 Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird zur Krystallisation eingedampft und die abgesaugte Verbindung wiederholt aus Alkohol unter Knochenkohlenzusatz umkrystallisiert. Schwach gelblich gefärbte, verfilzte Nadeln. Zersetzungspunkt 160°.

0,0931 g gaben 22,8 ccm N bei 13° und 752 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$. Gef. N (28,77) + 0,16%.

m-Toluolazodiccyandiamid oder 1-m-Tolyltriazen-2-cyanamidimidmethan,

Die Darstellung erfolgt ebenso wie beim p-Toluolkörper. Um den Einfluß der Zeit auf die in alkalischer Lösung

erfolgende Kupplung kennen zu lernen, wurde nach der ersten Fällung die abgesaugte, wieder alkalisch gemachte Flüssigkeit in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil blieb 2, der andere 5 Minuten lang alkalisch. Durch Ansäuern wurde in beiden Fällen 5,2 g Substanz ausgefällt. Das Gleichgewicht hat sich also schon eingestellt, bevor 2 Minuten vergangen sind. Zur Reinigung wurde in der üblichen Weise das Kaliumsalz hergestellt, da es etwas schwerer löslich ist als das Natriumsalz.

Die freie Verbindung krystallisiert gut aus Alkohol in gelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 115°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol.

2-m-Tolyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

In der üblichen Weise dargestellt. Schlechte Ausbeute. Die Verbindung krystallisiert aus Benzol in gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Der Körper sintert von 130° an und zersetzt sich von 148° an.

2-m-Tolyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimidmethan,

In der üblichen Weise dargestellt. Aus Alkohol erhält man beinahe farblose, gelblich schimmernde Nadeln und Prismen. Zersetzungspunkt 153°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol.

0,0736 g gaben 18,1 ccm N bei 17° und 756 mm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6$. Gef. N (28,77) —0,03%.

p-Chlorbenzolazodicyandiamid oder 1-p-Chlorphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan,

32 g p-Chloranilin werden mit 55 ccm konzentrierter Salzsäure und 18 g Nitrit diazotiert und dann mit 22 g Dicyan-

diamid gelöst in Wasser, versetzt. Das Gesamtvolumen soll 3 Liter betragen. Verdünnt man weniger, so tritt auf Alkalizusatz Fällung ein. Beim ersten Zusatz von Alkali tritt sehr rasch Trübung ein. Später dauert dies länger. Es wird etwa fünfmal gefällt. Die Verbindung wird über das in der üblichen Weise dargestellte, aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisierende Natriumsalz gereinigt. Sie läßt sich aus Alkohol und Benzol-Alkoholgemisch umkrystallisieren, jedoch sehr schlecht, da die Löslichkeit auch in der Wärme gering ist und außerdem teilweise Zersetzung eintritt. Auch aus Aceton kann man Krystalle erhalten. Aus Alkohol krystallisieren gelbe Rhomben. Bei langsamem Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 140° , bei schnellem Erhitzen verpufft der Körper zwischen 150° und 160° . Die Verbindung gibt ein in Pyridin leicht lösliches gelbliches Pyridinsalz. Bei der Spaltung des p-Chlorbenzolzodicyandiamids mit Wasser erhält man Schmierien und Dicyandiamid.

0,1007 g gaben 0,1577 g CO_2 und 0,0298 g H_2O .

0,0880 g gaben 29,3 ccm N bei 22° und 749 mm.

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_6\text{Cl}$. Gef. C (43,1) $-0,39$; H (3,15) $+0,17$; N (37,75) $+0,02\%$.

2-p-Chlorphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimid-methan,

Die Darstellung wird ebenso wie bei dem p-Toluolkörper durchgeführt. Zur Reinigung wird aus Alkohol unter Zusatz von Knochenkohle umkrystallisiert. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Zersetzung zwischen 160° und 170° , vorher Bräunung. Gelbe Nadeln.

0,1026 g gaben 31,4 ccm N bei 22° und 760 mm.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_6\text{Cl}$. Gef. N (35,5) $-0,09\%$.

2-p-Chlorphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimid-methan,

Die Darstellung entspricht der des Tolybenzylkörpers. Farblose, verfilzte Nadeln. Zersetzung bei 170° — 175° .

0,1032 g gaben 24,2 ccm N bei 22° und 758 mm.

$C_{10}H_{13}N_6Cl$. Gef. N (26,9) + 0,16%.

Reduktion des p-Chlorbenzolazodicycandiamids.

Wie bei dem Benzolazokörper des näheren angegeben worden ist, hatten Reduktionsversuche mit diesem kein positives Resultat. Es wurde auch der p-Chlorbenzolkörper den gleichen Versuchen unterworfen, wobei so wie dort auch die Bildung eines Aminodicyandiamids erhofft wurde. Die Verwendung von Zinnchlorür und Hydrosulfit sowie von Zink und verdünnter Salzsäure führten nicht zum Ziel. Die Reduktion gelang jedoch in folgender Weise, allerdings nur insoweit, als das Entstehen eines reduzierend wirkenden Spaltungsproduktes nachgewiesen werden konnte. Zugleich entstand in größerer Menge p-Chloranilin. Die Isolierung des Hydrazins gelang leider nicht.

10 g freie Verbindung werden mit 20 g Zink fein verrieben und dann innerhalb einer Stunde in ein Gemisch von 30 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser eingetragen. Die Temperatur darf nicht über 50° steigen. Gegen Ende der Reduktion muß man erwärmen, um 50° zu erhalten. Die auftretende schwache Gasentwicklung ist auf Wasserstoffentwicklung und wohl auch auf geringe Zersetzung zurückzuführen. Man erhält einen durch wenig Schmieren verunreinigten Krystallbrei. Bei Zusatz von Wasser tritt Lösung des essigsauren Zinks und Abscheidung von p-Chloranilin neben etwas basisch essigsaurem Zink ein. Ein Teil der Flüssigkeit wird zum Nachweis des p-Chloranilins nach Zusatz von Eisessig mit Benzaldehyd geschüttelt. Die Benzalverbindung des p-Chloranilins fällt ans, welche wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert bei 62° schmilzt.

0,0986 g gaben 5,6 ccm N bei 22° und 759 mm.

$C_{13}H_{10}NCl$. Gef. N (6,5) + 0,1%.

Die vom größten Teil des p-Chloranilins durch Filtration getrennte Flüssigkeit gibt mit Kupfersulfat eine geringe, schmutziggrüne, voluminöse Fällung, die rasch infolge Reduktion dunkel wird.

Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um das erhoffte Aminodicyandiamid zu erhalten.

1. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Schwefelzink wird abfiltriert und ausgewaschen. Beim Eindampfen der Flüssigkeit verflüchtigt sich das noch vorhandene p-Chloranilin. Der Rückstand wird mit Alkohol verrieben. Ungelöst bleibt etwas Schwefelzink bzw. basisches Salz. In Lösung geht eine stark reduzierende Verbindung und etwa 0,2 g eines Körpers, der einmal aus Alkohol umkrystallisiert bei 190° schmilzt und durch Analyse und Silbersalz als Dicyandiamid mit ziemlicher Sicherheit erkannt wird.

0,0556 g gaben 32,1 ccm N bei 15° und 757 mm.

$C_2N_4H_4$. Gef. N (66,7) +1,5.

Dieses Dicyandiamid ist wohl nur durch direkte Säurespaltung im Reduktionsansatz, aber nicht durch Reduktion entstanden. Die Silbernitrat in essigsaurer Lösung stark reduzierende Verbindung konnte ihrer geringen Menge wegen leider nicht isoliert werden.

2. Zink und p-Chloranilin werden mit Soda ausgefällt und das Filtrat noch mit Chloroform extrahiert. Das Filtrat reduziert Silbernitrat in der Kälte. Quecksilberchlorid und Kupfersulfat geben in geringer Menge Fällungen, die in der Hitze reduziert werden.

3. Der bei der Reduktion erhaltene Krystallbrei wird dreimal mit Äther extrahiert. p-Chloranilin und eine Spur des stark reduzierenden Körpers gehen in Lösung. Der Rückstand, der eine feste Masse bildet, wird mit absolutem Alkohol verrieben. Von dem basisch essigsauren Zink wird der Alkohol abgesaugt. Die geringe Menge Zink im Alkohol wird mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nun wird auf einige Kubikzentimeter eingedampft. Es krystallisiert nichts aus. Die Reduktion von Silbernitrat ist sehr kräftig. Mit Pikrinsäure erhält man aus schwach essigsaurer Lösung ein Pikrat, das aus Wasser, dem ein Tropfen Eisessig zugesetzt ist, umkrystallisiert wird. Schmp. 190°.

Ein Zinkpikrat kann nicht vorliegen, da beim Erhitzen auf Platin kein Rückstand bleibt und die Analyse einen anderen Stickstoffgehalt angibt. Auch auf Chlorphenylhydrazinpikrat berechnet ergibt sich ein zu hoher Stickstoffgehalt. Eine

¹⁾ Hantzsch Ber. 34, 829.

Differenz im Stickstoffgehalt von mehr als 1 Proz. ergibt sich auch bei der Berechnung auf ein Pikrat des Aminodicyandiamids. Ein Pikrat des Dicyandiamids kann nicht vorliegen, da dieses bei 280° schmilzt.¹⁾

0,0448 g gaben 29,2 ccm N bei 15° und 755 mm.

Gefunden: 29,2% N.

Berechnet für Zinkpikrat: 16,1% N

„ „ $\text{CNNHCNHNH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7) = 34,1\%$

„ „ $\text{CNNHCNHNH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7)_2 = 27,8\%$

„ „ $(\text{NH}_2\text{CONHCNH}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7 = 29,6\%$

„ „ $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHNH}_2(\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7) = 18,9\%$

Verreibt man die eingedampfte Lösung des reduzierenden Körpers mit Benzaldehyd, so erhält man eine Verbindung, die durch Waschen mit Äther und Alkohol gereinigt wird. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther und Alkohol, etwas löslich in Essigäther. Diese Lösung wird filtriert und eingedunstet. Schwach gelblich gefärbte Substanz, die von 170° an sich langsam zersetzt. Eine Analyse konnte wegen der geringen Ausbeute nicht ausgeführt werden.

Die Menge Aminodicyandiamid, soweit es überhaupt entstanden ist, ist also sehr gering.

p-Brombenzolazodicyandiamid oder 1-p-Bromphenyltriazen-2-cyanamidimidmethan,

17 g p-Bromanilin werden in der üblichen Weise mit 7,2 g Nitrit diazotiert. Eine Lösung von 9 g Dicyandiamid in Wasser wird zugegeben. Nun wird je fünfmal alkalisch gemacht und mit Säure gefällt. Die Ausbeute beträgt 20 g. Die Reinigung erfolgt wie bei den früher beschriebenen Körpern über das Natriumsalz. Zersetzungspunkt der mit Säure gefällten Verbindung 156°. Unlöslich in Äther, Benzol, Essigester und

¹⁾ Chem. Centr. 1909, II, S. 348.

Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol. Die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert bildet Rhomben, deren Zersetzungspunkt bei 160° liegt. Der Körper gibt ein in Pyridin leicht lösliches, gelbliches Pyridinsalz.

0,1032 g gaben 0,1356 g CO₂ und 0,0257 g H₂O.

0,0924 g gaben 24,2 ccm N bei 10° und 753 mm.

C₈H₇N₆Br. Gef. C (35,95) —0,1; H (2,62) +0,2;
N (31,45) —0,15%.

2-p-Bromphenyl-2-methyltriazen-1-cyanamidimid-methan,

Die Darstellung erfolgt in der bei dem p-Toluidinkörper beschriebenen Weise. Zersetzungspunkt 185°. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Wasser.

0,0881 g gaben 21,4 ccm N bei 8° und 764 mm.

C₉H₈N₆Br. Gef. N (29,9) —0,2%.

2-p-Bromphenyl-2-benzyltriazen-1-cyanamidimid-methan,

Die Darstellung entspricht der des p-Tolylbenzylkörpers. Farblose, verfilzte Nadeln. Zersetzungspunkt 186°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, löslich in warmem Alkohol.

0,0734 g gaben 14,1 ccm N bei 8° und 762 mm.

C₁₅H₁₃N₆Br. Gef. N (23,52) —0,12%.

o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids oder o-Carbonsäure des 1-Phenyltriazen-2-cyanamidimid-methans,

14 g Anthranilsäure werden in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung dann mit kaltem Wasser auf 2 Liter verdünnt. Ohne Säure und Eiszusatz werden nun 7,2 g Nitrit,

gelöst in Wasser, unter Rühren zugegeben.¹⁾ Nach etwa 10 Minuten wird filtriert und eine Lösung von 9 g Dicyandiamid zugegeben. Die Kupplung tritt langsam ein, sie wird jedoch in alkalischer Lösung vollständiger. Nachdem man sich durch Reagenzglasproben überzeugt hat, ob Fällung erfolgt, wird nach einigen Minuten die Diazoaminoverbindung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Es kann etwa fünfmal, nachdem man alkalisch gemacht hat, mit Säure gefällt werden. Die erste Fällung ist meist stark rot gefärbt und wird für sich aufbewahrt. Die Zerlegung der bisher beschriebenen Natriumverbindungen gelingt auch stets mit Essigsäure. Hier dagegen kann man nur Mineralsäure anwenden. Es liegt also das Salz einer relativ starken Säure vor. Ausbeute: 18 g, ohne die erste Fällung.

Die Diazoaminoverbindung ist in warmem Alkohol und Methylalkohol leicht löslich. Sie ist unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in Benzol, Petroläther, Äther, Essigester und Chloroform. Die Verbindung ist in alkoholischer Lösung gegen Erwärmen noch empfindlicher als die früher dargestellten Körper. Aus Methylalkohol erhält man gelbe, warzenartige Krystallaggregate, deren Zersetzungspunkt etwa bei 98° liegt. Die wiederholt ausgeführte Stickstoffanalyse der umkrystallisierten Verbindung ergibt einen Wert, der um 3 Proz. zu niedrig ist. Die Reinigung wurde deshalb auch hier wieder über das Natriumsalz ausgeführt. Die rohe Verbindung wird in Alkali gelöst, die Lösung wird filtriert und mit Salzsäure gefällt. Die Ausfällung wird gut ausgewaschen.

0,0940 g gaben 0,1604 g CO₂ und 0,0315 g H₂O.

0,0888 g gaben 25,8 ccm N bei 18° und 749 mm.

C₈H₈N₈O₈. Gef. C (46,55) —0,05; H (3,45) +0,25; N (36,2) —0,5%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman gelang nicht, da Zersetzung eintritt bzw. eine Umsetzung mit Phenol stattfindet. Die Phenollösung ist lebhaft rot gefärbt. Die freie Verbindung wird in kochendes Wasser eingetragen. Sie zerfällt sofort unter Stickstoffentwicklung und Bildung geringer Mengen Schmier. Aus dem Filtrat krystallisiert Salicylsäure aus. Der Eindampfrückstand wird mit Äther ausgezogen, wobei

¹⁾ Neuhäusser, Diss., Dresden 1904.

Salicylsäure in Lösung geht. Als Rückstand bleibt Dicyan-
diamid, das, dreimal aus Wasser umkrystallisiert, durch Schmelz-
punkt, Krystallform und Silbersalz erkannt wird. Anthranil-
säure kann nicht nachgewiesen werden. Das Natriumsalz
erhält man durch Eintragen der freien Verbindung in Natrium-
alkoholat. Das Salz wird abgesaugt und mit absolutem Alko-
hol ausgewaschen. Zur Reinigung wird in Methylalkohol gelöst.
Es darf nur schwach erwärmt werden, da sonst sofort Zer-
setzung eintritt. Die gesättigte Lösung wird filtriert und mit dem
 $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen Benzol versetzt. Das ausfallende Natrium-
salz wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Diese Reini-
gung wird zweimal durchgeführt. Schwer löslich in absolutem
Alkohol, Ligroin, Benzol, Essigester, leicht löslich in Methyl-
alkohol und sehr leicht löslich in Wasser und wasserhaltigem
Alkohol.

0,0723 g gaben 0,0290 g Na_2SO_4 .

Berechnet für:

Gefunden:

Zur Erklärung dieser unerwarteten Zusammensetzung kann
man annehmen, daß neben dem basischen Dinatriumsalz, in
dem sowohl Carboxylwasserstoff wie Iminowasserstoff durch
Natrium ersetzt ist, ein vermöge seiner Iminogruppe saures
Mononatriumsalz, in dem nur der Carboxylwasserstoff durch
Natrium ersetzt ist, entsteht. Diese beiden Salze vereinigen
sich, woraus sich dann erklärt, daß auf 2 Moleküle Säure
3 Atome Natrium kommen.

Um das Silbersalz darzustellen, wird eine Ammoniak-
lösung mit einem Überschuß feingepulverter, freier Verbindung
versetzt. Die Lösung wird filtriert und mit Silbernitrat gefällt.
Die gelbe Gallerte wird abgesaugt und mit viel heißem Wasser
ausgewaschen, bis die Silbernitratreaktion verschwunden ist.
Da die Verbindung beim Erhitzen verpufft, wird sie zur Ana-
lyse in ein Stückchen aschefreies Filterpapier eingewickelt und
so verascht.

0,0474 g gaben 0,0199 g Ag.

0,1138 g gaben 0,0464 g Ag.

$[\text{C}_9\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2]_2 - 3\text{H} + 3\text{Ag}.$

Gef. Ag (41,3) — 0,6; 0,5 %.

Man sieht also, daß das Silbersalz ganz analog dem Natriumsalz zusammengesetzt ist. Mit Hilfe des Natriumsalzes eine Methyl- oder Benzylverbindung darzustellen gelang nicht.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Arylazodicyandiamide.

Trotz der nachgewiesenen Empfindlichkeit der Benzolazodicyandiamide gegen verdünnte, wäßrige Säure wurde doch der Versuch gemacht, in absolut alkoholischer Lösung mit Salzsäure unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln eine Veresterung der Cyangruppe zu erzielen. Es ergab sich dabei eine unerwartete Umsetzung, indem unter Stickstoffabgabe zwar eine Zersetzung der Benzolazoverbindung eintritt, aber keine Spaltung in die beiden Komponenten bzw. die Zerfallsprodukte. Es blieb vielmehr der aromatische Rest an Dicyandiamid gebunden, und es entsteht, unter teilweiser Verseifung der Cyangruppe, Phenylguanylharnstoff nach der Gleichung:

Vertreter aus der Gruppe der Arylguanylharnstoffe sind noch nicht bekannt. Ebenso ist, wie schon in der Einleitung angeführt wurde, eine ganz analoge Umsetzung bei den Diazoaminoverbindungen bisher noch nicht festgestellt worden.¹⁾ Wenn das hier erzielte Ergebnis in dem Verhalten des Diazoaminobenzols ein Analogon hätte, so würde nach der angeführten Gleichung ein Diphenylamin entstehen.

Die Versuche wurden mit dem p-Chlorbenzolazokörper vorgenommen, da dieser in besonders reichlicher Menge vorlag. Es stellte sich bald heraus, daß es zweckmäßiger ist, an Stelle einer Lösung eine Suspension zu verwenden.

10 g p-Chlorbenzolazodicyandiamid werden in 100 ccm Alkohol suspendiert und Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt Er-

¹⁾ Vgl. hierzu Anm. 1 S. 217.

wärmung, Stickstoffentwicklung und Lösung ein. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft. Der chlorammonhaltige Rückstand wird dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei einmal Knochenkohle zugesetzt wird. Ausbeute: 4 g farblose Prismen. Schmp.: 172° — 173° . Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

Die Verwendung von wäßriger, konzentrierter Salzsäure, die man der Alkoholsuspension zusetzt, vereinfacht die Darstellung etwas. Man erhält die Verbindung auch ohne Alkoholzusatz, wenn etwa 14prozent. Salzsäure zur Zersetzung dient. Dieses Verfahren ist jedoch für die Aufarbeitung und in bezug auf die Ausbeute am wenigsten vorteilhaft. Trägt man die Substanz direkt in alkoholische Salzsäure ein, so kann es zu einer Verpuffung kommen.

0,1102 g gaben 0,1561 g CO_2 und 0,0430 g H_2O .

0,0976 g gaben 19,1 ccm N bei 21° und 758 mm.

0,1712 g gaben 0,0975 g AgCl (dissoziierbares Cl).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{OCl} \cdot \text{HCl}$. Gef. C (33,55) +0,08; H (4,05) +0,3;
N (22,5) +0,16%.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

0,1728 g, gelöst in 14,9 g Phenol, gaben 0,37° Erniedrigung:

$$M = \frac{G \cdot p}{T} = \frac{7,5 \cdot 11,6}{0,37} = 235 \text{ statt } 249.$$

Ein gelbes, in Prismen krystallisierendes Platinsalz fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur schwach angesäuerten, wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes aus.

0,1117 g gaben 0,0259 g Pt.

$(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{OCl} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gef. Pt (23,35) —0,15%.

Darstellung der freien Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung der reinen, salzsauren Verbindung wird mit Natronlauge versetzt. Es scheidet sich ein Öl ab, das bald fest wird und aus wenig Wasser gut umkrystallisierbar ist. Farblose Rhomben. Schmp. 125° . Löslich in Benzol, Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Die Verbindung gibt ein in Säuren und Ammoniak leicht lösliches Silbersalz, sowie ein Pikrat vom Schmp. 195° .

0,0882 g gaben 0,1453 g CO_2 und 0,0354 g H_2O .

0,0785 g gaben 18,1 ccm N bei 22° und 747 mm.

0,0985 g gaben 0,0653 g AgCl .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{OCl}$. Gef. C (45,15) $-0,22$; H (4,25) $+0,24$;
N (26,35) $-0,07$; Cl (16,7) $-0,3\%$.

Analyse des Pikrats.

0,0551 g gaben 10,9 ccm N bei 26° und 755 mm.

$(\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{OCl})(\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_7)$. Gef. N (22,2) $+0,24\%$.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman wird 132 statt 212,5 gefunden. Der basische Körper reagiert offenbar mit dem Phenol.

Da bei der Stickstoffbestimmung bei diesen Körpern leicht Stickoxyd entsteht, müssen stets zwei Kupferspiralen angewendet werden.

Chlorphenylacetylguanylharnstoff,

Die freie Base wird in wenig Essigsäureanhydrid gelöst. Es krystallisiert nach kurzer Zeit ein farbloser Körper aus, der in Wasser, Alkohol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Aceton sehr schwer löslich, in Benzol schwer löslich und in Essigester löslich ist. Durch Eindunsten einer Lösung in Essigester werden Prismen erhalten, die bei 150° — 151° schmelzen.

0,0828 g gaben 15,6 ccm N bei 15° und 752 mm.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}$. Gef. N (22,0) $+0,1\%$.

Das Ergebnis der Untersuchung ist also, daß als Grundsubstanz Chlorphenylguanylharnstoff vorliegt. Der Konstitutionsbeweis durch Synthese, der später behandelt werden soll, wurde mit dem Phenylkörper durchgeführt, weil bei diesem die Möglichkeit da war, hinsichtlich der Ausgangsmaterialien Vergleichsangaben der Literatur zu benutzen. Zunächst sollen die anderen dargestellten Arylguanylharnstoffe besprochen werden.

Phenylguanylharnstoff,

Das salzsaure Salz wird beim Eindampfen der alkoholischen Suspension mit konzentrierter Salzsäure erhalten. Durch wieder-

holtes Umkrystallisieren aus Wasser erhält man farblose Prismen vom Schmp. 174° — 175° . Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0887 g gaben 19,8 ccm N bei 17° und 755 mm.

0,1775 g gaben 0,1170 g AgCl.

$C_8H_{10}N_4O, HCl$. Gef. N (16,5) —0,2; Cl (16,55) —0,25 %.

Freie Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des reinen salzsauren Salzes wird mit Natronlauge gefällt. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz bildet sechskantige, farblose Prismen vom Schmp. 62° — 63° . Löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther.

0,0852 g gaben 22,6 ccm N bei 12° und 748 mm.

$C_8H_{10}N_4O$. Gef. N (31,45) —0,14 %.

Aus der wäßrigen Lösung kann ein bei 181° — 182° schmelzendes Pikrat gefällt werden, welches aus Wasser umkrystallisiert wird.

0,0734 g gaben 15,0 ccm N bei 12° und 748 mm.

$(C_8H_{10}N_4O)(C_6H_3N_3O_7)$. Gef. N (24,1) +0,21 %.

Die alkoholische Suspension des p-Toluolazodiccyandiamids wird mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure versetzt und eingedampft. Der Eindampfrückstand wird mit Essigester und Benzol ausgewaschen. Das trockene Salz wird in wenig absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung wird mit Knochenkohle gekocht, filtriert und darauf bis zur Ausfällung mit Petroläther versetzt. Nach einigen Stunden wird abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Das salzsaure Salz bildet farblose Prismen vom Schmp. 167° — 168° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol, Ligroin, Petroläther und Äther.

Freie Base.

Da die Reinigung der salzsauren Verbindung mit großen Verlusten verbunden ist, wird zur Darstellung der freien Base

das mit Essigester und Benzol ausgewaschene unreine, salzsaure Salz benutzt. Dieses wird in wenig Wasser gelöst und mit Natronlauge gefällt. Die zunächst ölige, rasch fest werdende Fällung ergibt beim Umkrystallisieren aus Wasser farblose, zu Sternen angeordnete, rechteckige Blättchen vom Schmp. 143° . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.

0,0926 g gaben 0,1907 g CO_2 und 0,0530 g H_2O .

0,0923 g gaben 23,4 cem N bei 19° und 752 mm.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$. Gef. C (56,25) $-0,09$; H (6,25) $+0,15$;
N (29,16) $+0,16\%$.

o-Tolylguanylharnstoff,

Die mit konzentrierter Salzsäure versetzte alkoholische Suspension der Diazoaminoverbindung ergibt beim Eindampfen chlorammonhaltige Schmier. Nach 8 Tagen ist die Masse etwas krystallinisch geworden. Die Schmier werden mit kaltem Essigester weggelöst. Zur Reinigung des salzsauren Salzes wird aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Farblose Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht, in Benzol und Essigester schwer löslich. Schmelzpunkt der einmal umkrystallisierten Verbindung 73° — 74° . Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Freie Base.

Das von Schmier befreite rohe, salzsaure Salz wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Die ausfallende ölige Substanz wird mit Äther extrahiert. Es hinterbleibt ein fester Körper, der aus einem Gemisch von Benzol mit wenig Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert wird. Farblose Oktaëder. Schmp. 136° . Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer löslich in Benzol. Wegen der sehr schlechten Ausbeute konnte keine Analyse ausgeführt werden.

m-Tolylguanylharnstoff,

Das salzsaure Salz wird in derselben Weise erhalten, wie dies bei der Paraverbindung beschrieben ist. Farblose Prismen vom Schmp. 183° — 184° .

Freie Base.

Die freie Base fällt durch Zusatz von Natronlauge zur konzentrierten, wäßrigen Lösung als Öl aus, das nach einigen Stunden krystallinisch wird. Die Verbindung bildet aus Wasser umkrystallisiert Gruppen von sechskantigen Blättchen, die bei 97° — 98° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol.

0,0688 g gaben 17,4 ccm N bei 17° und 756 mm.

$C_9H_{12}N_4O$. Gef. N (29,16) +0,42%.

p-Bromphenylguanylharnstoff,

Die Darstellung des salzsauren Salzes erfolgt in der beim p-Chlorphenylkörper beschriebenen Weise. Farblose Blättchen, die bei 165° sintern und bei etwa 170° schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0,1003 g gaben 16,2 ccm N bei 10° und 752 mm.

$C_8H_9N_4OBr \cdot HCl$. Gef. N (19,1) +0,18%.

Freie Base.

Die konzentrierte, wäßrige Lösung des salzsauren Salzes wird mit Natronlauge gefällt. Die freie Verbindung scheidet sich als ein Öl ab, das nach und nach fest wird. Aus 80proz. Alkohol erhält man farblose Prismen, die bei 145° sintern und bei 152° schmelzen. In kaltem Wasser schwer löslich. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

$C_8H_9C_4OBr$. Gef. N (21,78) —0,25%.

o-Carbonsäure des Phenylguanylharnstoffs,

Eine Suspension von 10 g der o-Carbonsäure des Benzolazodicyandiamids in 50 ccm Alkohol wird mit einigen Kubik-

zentimeter konzentrierter Salzsäure versetzt und erwärmt. Ein Teil der entstehenden Verbindung krystallisiert aus, während der Rest durch Eindampfen gewonnen wird. Ausbeute: 3 g. Die Verbindung wird mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen.

Zur Reinigung wird in Natronlage gelöst und mit Bisulfitlösung wieder gefällt, wobei kurz aufgekocht wird. Es tritt eine ziemlich vollständige Entfärbung ein. Weiter wird noch zweimal in Alkali gelöst, mit Knochenkohle gekocht und mit Kohlensäure unvollständig ausgefällt, da die zuletzt gefällte Substanz etwas dunkler gefärbt ist. Dann wird mit schwefliger Säure gefällt. Da die Kohlensäurefällung sich gut absaugen läßt, im Gegensatz zu den anderen Fällungen, wird nach dem Lösen in Alkali noch einmal mit Kohlensäure gefällt. Beinahe farblose Substanz, die bei 250° sintert und sich bei 275° — 280° zersetzt. Leicht löslich in Pyridin und Alkalien. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Essigester. Aus heißer Ammoniak- und Bisulfitlösung sowie aus Eisessig krystallisiert ein kleiner Teil aus. Prismen bzw. Nadeln.

Aus Bisulfit umkrystallisiert = 28,5 % N

Mit Bisulfit gefällt, ohne weitere Reinigung = 27,18 „ „

Die durch wiederholte Fällung gereinigte Substanz ergab folgende Resultate:

0,1088 g gaben 0,1985 g CO_2 und 0,0435 g H_2O .

0,0921 g gaben 19,2 ccm N bei 13° und 748 mm.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$. Gef. C (48,7) +1,1; H (4,4) 0; N (25,2) —0,7%.

Zur Aufklärung dieser Unstimmigkeiten wurde noch das Silbersalz ausgefällt, das in Ammoniaküberschuß unlöslich ist.

0,0889 g gaben 0,0439 g Ag.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{Ag}_2$. Gef. Ag (49,3) +0,07%.

Die oben angegebene Zusammensetzung kann man wohl als die richtige ansehen und den erhaltenen Körper als o-Carbonsäure des Phenylguanylharnstoffs ansprechen.

Nachdem die Reaktion der dargestellten Diazoaminverbindungen mit alkoholischer Salzsäure näher studiert worden war, erschien es interessant, auch die Methylverbindungen mit alkoholischer Salzsäure zu behandeln. Erwartet wurden die entsprechenden Arylmethylguanylharnstoffe. Leider wurden

Gemische erhalten, die nicht getrennt werden konnten und die eine Aufklärung der Konstitution unmöglich machten.¹⁾

Versuche zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs.

Um die Konstitution der bei der Spaltung der Arylazodicyandiamide mit alkoholischer Salzsäure erhaltenen Arylguanylharnstoffe festzustellen, war es nötig, einen Repräsentanten derselben, am einfachsten Phenylguanylharnstoff, auf einem anderen Wege herzustellen, und zwar durch Umsetzen von Verbindungen, deren Konstitution bekannt ist. Es wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um zu dem gewünschten Ziel zu gelangen. Die drei ersten Versuche schlugen fehl. Sie sollen hier trotzdem geschildert werden, da sie in anderer Richtung Ergebnisse zeitigten. Anschließend hieran soll der zum Ziele führende Weg, nämlich die Synthese des Phenylguanylharnstoffs durch Verseifung der Cyangruppe des von Wheeler zuerst dargestellten Phenylcyan Guanidins, beschrieben werden. Leider wurde die später zu behandelnde Einwirkung der gasförmigen Salzsäure auf eine Äthersuspension des Benzolazodicyandiamids erst nach der Ausführung dieser Versuche zur Synthese studiert. Das entstehende Salzsäureadditionsprodukt zerfällt nämlich leicht in Phenylcyan Guanidin, Stickstoff und Salzsäure. Die Bildung des Phenylcyan Guanidins auf diesem Wege hätte weitere Versuche über die Konstitution erübrigt, da dieser Körper bereits von Wheeler auf anderem Wege dargestellt worden ist. Bei dem ersten Versuche, der zu der Synthese des Phenylguanylharnstoffs führen sollte, wurde von der Annahme ausgegangen, daß das Benzolazodicyandiamid in der warmen alkoholischen Salzsäure intermediär in Cyanharnstoff, Anilin und Stickstoff gespalten wird, und daß die beiden ersteren wieder zusammentreten unter Bildung von Phenylguanylharnstoff:

Die von Emich²⁾ festgestellte Bildung von Dicyandiamidin aus Cyanharnstoffsilber und Chlorammon ist ein analoger Vor-

¹⁾ Näheres vgl. Grieshammer, Diss.

²⁾ Wien. Mon. 10, 343.

gang. Es war also die Umsetzung von salzsaurem Anilin mit Cyanharnstoffsilber zu untersuchen. Zur Darstellung wird Cyanamid mit cyansaurem Kalium umgesetzt nach der Gleichung:

Das Cyanamid wird in bekannter Weise erhalten¹⁾:

Zur Darstellung des Cyanharnstoffsilbers²⁾ läßt man 7 g Cyanamid mit 14 g Kaliumcyanat 24 Stunden lang stehen. Dann wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und einige Zeit lang erwärmt, bis das überschüssige Kaliumcyanat zerstört ist. Nun wird mit Silbernitratlösung gefällt, abgesaugt und getrocknet. a) 3,4 g Silbersalz werden mit 1,9 g salzsaurem Anilin in alkoholischer Lösung aufgekocht. Vom Chlorsilber wird abfiltriert. Beim Eindampfen hinterbleibt eine Substanz, die durch Auslaugen mit wenig Wasser in einen leicht und einen schwerer löslichen Teil getrennt werden kann. Der schwer lösliche Teil ist in heißer, verdünnter Salzsäure löslich und wird durch Natronlauge wieder gefällt. Aus Wasser umkristallisiert, schmilzt er bei 155°.

0,0337 g gaben 6,4 ccm N bei 8° und 758 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$. Gef. N (31,5) — 8,4 %.

Es liegt also hier der erwartete Körper nicht vor.

Da der Versuch nur zur Darstellung von Phenylguanylharnstoff unternommen worden war, wurde auf eine weitere Untersuchung des erhaltenen Körpers verzichtet. Der leicht lösliche Anteil ist Phenylharnstoff, wie durch Schmelzpunkt und Analyse festgestellt werden konnte. Schmp. 143°—144° (statt 147°).

0,0421 g gaben 7,0 ccm N bei 8° und 764 mm.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$. Gef. N (20,6) — 0,3 %.

b) 2 g Cyanharnstoffsilber werden mit 1,3 g salzsaurem Anilin und etwas Wasser 6 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Beim Eindampfen des Filtrats entweicht Kohlensäure und Ammoniak. Es kristallisiert ein in Wasser löslicher, in Alkohol schwer löslicher, farbloser Körper aus, der bei 130° schmilzt. Aus Wasser umkristallisiert erhält man Rhomben. Da die Eigenschaften auch dieses zweiten

¹⁾ Caro, Z. angew. Chem. 23, 2405.

²⁾ Hallwachs, Ann. Chem. 153, 300.

Produktes der Umsetzung von Cyanharnstoffsilber und Anilin von denen des erwarteten Phenylguanylharnstoffs abweichen, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet. Die Gesichtspunkte, welche dem zweiten erfolglosen Versuch zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs zugrunde liegen, sind die folgenden: Bamberger¹⁾ hat festgestellt, daß salzsaures Guanidin, mit Kaliumcyanat vorsichtig erhitzt, in geringer Menge Guanylharnstoff gibt. Es lag also nahe zu versuchen, ob sich nicht Phenylguanidinnitrat mit Kaliumcyanat unter Bildung von Phenylguanylharnstoff umsetzt:

Bei Gegenwart von Wasser ergab der Versuch kohlen-saures Phenylguanidin, während beim trockenen Erhitzen ein bei 280° noch nicht schmelzender Körper erhalten wurde.

a) 5 g Phenylguanidinnitrat und 4 g Kaliumcyanat werden in 50 ccm Wasser gelöst. Beim Kochen entweicht Ammoniak und es scheidet sich eine Verbindung ab, die, wiederholt aus Wasser umkrystallisiert, bei 138° unter Zersetzung schmilzt. Die Verbindung krystallisiert in schön ausgebildeten Prismen, die in verdünnter Salzsäure unter Kohlensäureentwicklung löslich sind. Mit Natronlauge erhält man freies Phenylguanidin. Es ist das Carbonat des Phenylguanidins entstanden. Dieses noch nicht dargestellte Salz erhält man übrigens einfacher durch Umsetzung des Phenylguanidinnitrats mit Soda in kalter, wäßriger Lösung. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich.

0,1010 g gaben 21,9 ccm N bei 19° und 750 mm.

$(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3)_2\text{H}_2\text{CO}_3$. Gef. N (25,3) — 0,25 %.

b) Kaliumcyanat wird mit salpetersaurem Phenylguanidin in Pulverform gut gemischt und bis zum Sintern erhitzt. Das Produkt wird mit Wasser ausgelaugt. Es hinterbleibt ein in Wasser, Alkohol, Essigester, verdünnter Salzsäure und Natron-lauge unlöslicher Körper, der bei 290° noch nicht schmilzt. Der wäßrige Auszug enthält in der Hauptsache Kaliumnitrat. Ein dem Phenylguanylharnstoff ähnlicher Körper kann nicht

¹⁾ Ber. 20, 69.

aufgefunden werden. Der dritte Versuch zur Synthese beruht auf der Ersetzbarkeit der Iminogruppen durch Sauerstoff, wie sie sich durch Einwirkung von Wasser oder Barytwasser in der Hitze sowie mit Hilfe von salpetriger Säure erzielen läßt. Das leicht zugängliche Phenylguanylguanidinchlorhydrat müßte unter Ammoniakaustritt also Phenylguanylharnstoff geben:

Die drei verschiedenen Mittel wurden ohne den gewünschten Erfolg angewendet.

Die beschriebenen Versuche zur Synthese hatten zwar den gewünschten Erfolg nicht. Sie führten jedoch zu verschiedenen Körpern, deren Untersuchung noch aussteht.

Der Weg, welcher endlich zur Synthese des Phenylguanylharnstoffs führte, geht über das von Wheeler¹⁾ dargestellte Phenylcyan Guanidin. Die Cyangruppe dieser Verbindung läßt sich durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht verseifen, wobei das auch auf diesem Wege noch nicht dargestellte salzsaure Salz des Phenylguanylharnstoffs entsteht:

Die Darstellung des Phenylcyan Guanidins führt über verschiedene Phasen.²⁾

Um zu dem gesuchten Phenylguanylharnstoff zu gelangen, galt es, die Cyangruppe des Wheelerschen Phenylcyan Guanidins zu verseifen, was auch leicht gelang. Phenylcyan Guanidin wird mit verdünnter Salzsäure eingedampft. Der Rückstand wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Prismen. Schmp. 174°—175°.

0,0964 g gaben 21,4 ccm N bei 14° und 756 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}, \text{HCl}$. Gef. N (26,1) + 0,15%.

Die mit Natronlauge gefällte freie Base bildet, aus Wasser umkrystallisiert, sechskantige, farblose Krystalle vom Schmp. 62°—63°

¹⁾ Wheeler, Chem. Centr. 1903, II, S. 662.

²⁾ Wunderlich, Ber. 19, 448; Hecht, Ber. 23, 1664; Hantzsch, Ann Chem. 331, 296.

0,0853 g gaben 22,7 ccm N bei 13° und 755 mm.

$C_8H_{10}N_4O$. Gef. N (31,5) + 0,05 %.

Sämtliche Eigenschaften stimmen mit denen des früher beschriebenen Phenylguanylharnstoffs überein. Die Konstitution der Spaltungskörper ist damit festgestellt.

Phenylmethylmercaptobiuret,

Die Verseifung der Cyangruppe der bei der Phenylcyan-guanidindarstellung als Zwischenprodukt erhaltenen Methylverbindung der Cyanamidophenylthiocarbaminsäure gelingt ebenfalls, wenn auch nicht so leicht wie beim Phenylcyanguanidin. Es wird zu dem Zweck wiederholt mit 15 prozent. Salzsäure zur Trockne verdampft und dann mit heißem Wasser ausgelaugt. Ein Teil unveränderte Substanz bleibt ungelöst. Der wäßrige Auszug gibt mit Ammoniak die freie verseifte Verbindung, die, aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert, farblose Nadeln bildet und bei 156° schmilzt.

0,0956 g gaben 16,6 ccm N bei 17° und 753 mm.

$C_9H_{11}N_3SO$. Gef. N (20,1) + 0,2 %.

Einwirkung von Salzsäuregas auf Arylazodicyan-diamidverbindungen in Äther.

Nachdem durch die Synthese des Phenylguanylharnstoffs festgestellt worden ist, daß dieser sich leicht aus Phenylcyan-guanidin bildet, lag die Vermutung nahe, daß auch bei seiner Bildung aus Benzolazodicyandiamid zunächst Phenylcyan-guanidin entsteht. Diese Zwischenphase wurde nun tatsächlich bei dem Zerfall des Benzolazodicyandiamidchlorhydrats erhalten, welches durch Einwirkung von ätherischer Salzsäure auf Benzol-azodicyandiamid entsteht. Außer dem bereits von Wheeler dargestellten Phenylcyanguanidin wurden auch die anderen Aryl-cyanguanidine aus den entsprechenden Arylazodicyandiamiden erhalten. Nur aus o-Carbonsäure des Benzolazokörpers konnte keine Cyanguanidinverbindung erhalten werden, da sich kein Chlorhydrat bildet. Die stereochemische Auffassung dieser Vorgänge wurde bereits in der Einleitung ausführlich dargestellt.

15 g Benzolazodicycandiamidpulver werden in 300 ccm Äther suspendiert. Unter Eiskühlung wird 1 Stunde lang Salzsäuregas eingeleitet. Es tritt keine Stickstoffentwicklung ein. Hierauf läßt man die gelbe, an der Luft sich oberflächlich rosa färbende Suspension in einer Schale 2 Stunden lang stehen, wobei der Äther verdunstet. Dann wird mit Wasser aufgeschlämmt und abgesaugt. Der rote Körper geht dabei in Lösung. Beim Auswaschen mit viel Wasser behält die Verbindung ihre saure Reaktion, da fortgesetzt Salzsäure abgespalten wird. Sie zerfällt in wäßriger, alkoholischer oder schwach salzsaurer Suspension bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch unter Stickstoffentwicklung. Bei Zusatz von essigsaurem Natrium oder von Natronlauge zur wäßrigen Suspension tritt auch bei 0° sofort Zersetzung ein. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei etwa 100°, wird dann wieder fest und schmilzt nun bei 160°—175° jetzt ohne Gasentwicklung. Wie die Spaltungsreaktion zeigt, handelt es sich bei der Verbindung offenbar um das Chlorhydrat der Synform des Benzolazodicycandiamids. Eine Analyse konnte wegen der Empfindlichkeit nicht durchgeführt werden.

Spaltungsreaktion.

Die salzsaurer Verbindung wird in wenig warmes Wasser eingetragen. Es tritt Zersetzung ein unter Bildung von Phenylcyan Guanidin, Stickstoff und Salzsäure:

Das Phenylcyan Guanidin wird abgesaugt und aus 1 Liter heißem Wasser umkrystallisiert. Hierauf wird noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 9 g. Die Eigenschaften stimmen mit denen des von Wheeler dargestellten Phenylcyan Guanidins überein.

0,0922 g gaben 27,6 ccm N bei 15 und 754 mm.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4$. Gef. N (35,0) + 0,2%.

Die Darstellung und Reinigung der im folgenden beschriebenen Körper erfolgt in derselben Weise, wie die Darstellung

v. Walther u. Grieshammer: Diazoaminoverbindg. 251
des Phenylcyanguanidins über das labile Chlorhydrat des Diazoaminokörpers.

Darstellung aus p-Toluolazodiccyandiamid. Farblose, in Gruppen angeordnete rechteckige Blättchen. Schmp. 207° bis 208°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali. Aus der alkalischen Lösung wird die Verbindung durch Säuren wieder gefällt.

0,1017 g gaben 27,7 ccm N bei 15° und 756 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4$. Gef. N (32,18) —0,07%.

Das labile, salzsaure Salz des o-Toluolazodiccyandiamids gibt bei der Zerlegung mit Wasser Schmierien.

m-Tolylcyanguanidin.

Darstellung aus m-Toluolazodiccyandiamid. Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 193°—194°. Schwer löslich in Benzol, löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

p-Chlorphenylcyanguanidin.

Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 197°—198°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

0,1105 g gaben 27,7 ccm N bei 16° und 743 mm.

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_4\text{Cl}$. Gef. N (28,8) +0,15%.

Die labile, salzsaure Verbindung des p-Brombenzolazodiccyandiamids entsteht nur in sehr geringer Menge. Der größte Teil der Substanz bleibt unverändert. Es wird mit wenig heißem Wasser zersetzt, kalt abgesaugt und mit wenig heißem Alkohol ausgelaugt. Der Eindampfrückstand des Alkoholauszuges wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Farblose, rechteckige Blättchen vom Schmp. 196°—197°. Löslich in Wasser, Alkohol und Alkali.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen bildet stets das Dicyandiamid die eine Komponente der Diazoaminoverbindung, während die aromatische Komponente in verschiedener Weise variiert wurde. Es erschien interessant, auch einmal das Dicyandiamid durch eine andere, ähnliche Komponente zu ersetzen, und so lag es denn nahe, Kuppelungsversuche mit Dicyandiamidin und Cyanamid auszuführen.

**Benzolazodicyandiamidin oder
1-Phenyltriazen-2-carbainoiminomethan,**

Dicyandiamidin besitzt im Gegensatz zu Dicyandiamid basischen Charakter. Es konnte deshalb erwartet werden, daß die Kuppelung in anderer Weise verläuft. Es zeigt sich jedoch, daß in alkalischer Lösung ein Benzolazodicyandiamidin entsteht, welches dem Benzolazodicyandiamid entspricht. Das Iminwasserstoffatom der Gruppe $\text{NH}-\text{N}=\text{N}$ gibt der entstehenden Verbindung sauren Charakter. Wie bei der Darstellung des Benzolazodicyandiamids wird zunächst eine saure Mischung der Komponenten hergestellt. (22 g Dicyandiamidinsulfat¹⁾ und 9,3 g Anilin, diazotiert mit 7,2 g Nitrit und 20 ccm konzentrierte Salzsäure, Wasser und Eis.) Die Mischung wird stark alkalisch gemacht. Nach einigen Minuten beginnt die Fällung. Nochmaliges Ansäuern hat keinen Zweck. Da der entstehende Körper sowohl sauren als auch basischen Charakter besitzt, findet Kuppelung und Ausfällung in alkalischer Lösung statt. Nach einer halben Stunde wird abgesaugt. Die noch später ausfallende Substanz ist stärker durch Diazoaminobenzol verunreinigt als die zuerst ausfallende. Zur Reinigung wird die abgesaugte Substanz mit warmem Alkohol ausgelaugt. Durch zweimaliges Lösen in schwach angewärmter, verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen mit Natriumacetatlösung erhält man eine ziemlich reine Verbindung. Zur weiteren Reinigung wird eine heiße, gesättigte Pyridinlösung mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. In der Kälte krystallisiert die Sub-

¹⁾ Söll u. Stutzer, Ber. 42, 4532.

stanz in gelben Nadeln aus. Die Ausbeute an Rohprodukt ist gut. Bei der Reinigung treten erhebliche Verluste ein. Die Verbindung ist in Pyridin löslich, dagegen sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Essigester, Benzol, Ligroin, Toluol, Aceton und Chloroform. Zersetzungspunkt 176° — 177° .

0,0867 g gaben 0,1476 g CO_2 und 0,0389 g H_2O .

0,0943 g gaben 32,1 ccm N bei 14° und 759 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$. Gef. C (46,6) $-0,17$; H (4,85) $+0,15$; N (40,75) $-0,3\%$.

Die Verbindung ist in Säureüberschuß löslich. Tropft man die saure Lösung in einen Überschuß von Natronlauge, so erhält man eine alkalische Lösung. Aus der sauren Lösung erhält man mit Natronlauge eine unvollständige, weniger reine Fällung als mit Natriumacetat. Die Löslichkeit in Alkali ist also geringer als in Säure. Beim Erhitzen der sauren Lösung tritt Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Die Verbindung hat schwach basischen und noch schwächeren sauren Charakter. Ein Platin- oder Quecksilberdoppelsalz wird nicht erhalten. Trägt man die aus Pyridin-Alkohol umkrystallisierte Verbindung in verdünnte warme Salzsäure ein, so löst sich die Substanz, und gleich darauf krystallisiert das salzsaure Salz aus. Gelbe Prismen. Zersetzungspunkt etwa 92° . Das Salz ist in Wasser nur teilweise löslich, da Spaltung in Salzsäure und freie Verbindung eintritt. Aus der salzsauren Lösung fällt ein Pikrat aus. Nadeln. Von 70° an langsame Zersetzung. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol tritt teilweise Zersetzung ein.

Analyse des nicht umkrystallisierten Pikrats.

0,0841 g gaben 28,8 ccm N bei 14° und 753 mm.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)$. Gef. N (28,96) $+0,18\%$.

Spaltung mit Salzsäure.

Die Dicyandiamidinverbindung müßte bei der Spaltung mit alkoholischer Salzsäure, ebenso wie der Dicyandiamidkörper, Phenylguanylharnstoff geben, wenn die Spaltung in derselben Weise verlaufen würde. Wie der Versuch zeigte, ist dies nicht der Fall. Es werden vielmehr salzsaures Dicyandiamidin und reichliche Mengen Schmieren gebildet.

Benzolazocyanamid oder 1-Phenyl-2-cyantriazen,

Das dem Dicyandiamid nahestehende Cyanamid läßt sich mit Benzoldiazotat in alkalischer Lösung kuppeln. Durch Zusatz von Säure wird Benzolazocyanamid ausgefällt:

Die Reaktion verläuft also in derselben Weise wie die Bildung des Benzolazodicyandiamids. Nach Wolf und Lindenhayn¹⁾ erhält man die gleiche Verbindung durch Umsetzung von Benzolazoimid mit Cyankalium in alkalischer Lösung:

Die neue Darstellungsmethode wird in folgender Weise durchgeführt: 25 g Natriumcyanamid werden in Wasser gelöst und mit Salzsäure unter Eiszusatz neutralisiert. 31 g Anilin werden mit 80 ccm konzentrierter Salzsäure und 24 g Nitrit diazotiert. Beide Lösungen gibt man zusammen und macht alkalisch. Ohne Rücksicht auf eine entstandene geringe Fällung wird angesäuert. Die Verbindung fällt aus und wird abgesaugt. Die Kuppelung durch Zusatz von Alkali kann etwa fünfmal wiederholt werden.

Die in schlechter Ausbeute erhaltene Verbindung wird abgepreßt und sofort in alkoholischer Kalilauge gelöst, da sie sich im freien Zustand langsam zersetzt. Aus der Lösung wird mit Äther das beständige Kalisalz gefällt, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die analysierte freie Verbindung wurde aus der wäßrigen Lösung des Kalisalzes mit Eisessig gefällt. Zersetzungspunkt 70° (statt 72°).

0,0543 g gaben 17,7 ccm N bei 16° und 759 mm.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4$. Gef. N (38,4) + 0,05%.

Die Eigenschaften stimmen mit den von Wolf und Lindenhayn angegebenen überein, was noch durch die Darstellung des Benzolazosulfoharnstoffs:

¹⁾ Ber. 37, 2374.

belegt wurde. Der Zersetzungspunkt dieser wiederholt umkrystallisierten Verbindung wurde allerdings nicht bei 110° bis 111° gefunden, sondern bei langsamem Erhitzen bei 104°.

Die von Wolf und Lindenhayn durchgeführte Spaltung des Benzolazocyanamids ergab Diazobenzol und Harnstoff. Die Iminogruppe steht neben der Cyangruppe.

Das obige Arbeitsgebiet wird gelegentlich weiter bearbeitet werden.

CXIV. Über Abkömmlinge des o-Aminophenols und α -Amino- β -naphthols;

von

E. von Meyer.

Die im folgenden niedergelegten Beobachtungen sind zwei Dissertationen entnommen, deren eine von Hugo Sahland¹⁾ sich mit den Carbonylderivaten der in der Überschrift genannten Aminoverbindungen beschäftigt, während die zweite von Paul Rassfeld²⁾ von den isomeren Carbonsäureestern des o-Aminophenols („Orthoform alt und neu“) ausgeht und sich mit deren Abkömmlingen befaßt. In beiden Dissertationen ist auf die frühere Literatur eingehend Rücksicht genommen.

Die Hauptreaktionen, die mit o-Aminophenol, sowie -naphthol und mit den „Orthoformen“ ausgeführt sind, betreffen die Bildung von heterocyklischen Verbindungen, Abkömmlingen des Benzoxazols bzw. des Benzoxazolons. Die mittels Carbonylchlorid gewonnenen Verbindungen können tautomer reagieren, z. B. das sog. Carbonyl-o-aminophenol nach folgenden zwei Formeln:

Benzoxazon

und

Oxybenzoxazol

¹⁾ Dissertation (Dresden 1906): Zur Kenntnis des Carbonylamino-phenols und Carbonylaminonaphthols, sowie einiger Abkömmlinge. — Der hoffnungsvolle, in der Technik trefflich bewährte Verfasser ist am 15. Februar d. J. auf dem Felde der Ehre gefallen.

²⁾ Dissertation (Dresden 1912): Über die Einwirkung von Säuren und deren Derivaten auf Orthoform.