Salpetersäure versetzt. Wenn nach längerem Kochen der durch Ammoniak aus der Flüssigkeit fallende Niederschlag in Säuren fast vollkommen löslich ist, wird mit Wasser verdünnt und das Amidophenantriazin durch Ammoniak in Form gelbbrauner Flocken ausgefällt, deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 262° liegt. Der Körper bildet hellgelbe Nadelchen, ist in Säuren löslich und wird von salpetriger Säure nicht verändert. Die Salze verlieren, wie die des Amidodiphenyltriazins, schon an der Luft ihre Säure.

0,1760 g gaben 0,4715 CO₂ und 0,0670 H₂O.

0,0890 g „ 18,1 cem Stickgas bei 11° und 717 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₆ H ₁₀ N ₄	
C	73,17	73,07
H	4,07	4,23
N	22,76	22,86

III. Condensationsproducte von Amidoguanidin und Semicarbazid mit Chinonen;

von Johannes Thiele und Willy Barlow.

Theoretischer Theil.

Condensationsproducte von Chinonen mit Hydrazinen sind bis jetzt erst in verhältnissmässig geringer Zahl dargestellt, da die Chinone grosse Neigung haben, auf die Hydrazine oxydirend einzuwirken. Vor einiger Zeit hat Pherson¹⁶⁾ nachgewiesen, dass manche unsymmetrische, secundäre Hydrazine sich leicht mit Benzochinon und anderen Chinonen condensiren. Zur selben Zeit waren wir beschäftigt, Amidoguanidin und Semicarbazid auf Chinone einwirken zu lassen¹⁷⁾. Man erhält dabei *Amidoguanidinverbindungen* und *Semicarbazone*, z. B.:

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 2414.

¹⁷⁾ Vorliegende Arbeit ist schon seit längerer Zeit abgeschlossen.

welche aber in manchen ihrer Reactionen auch die tautomeren Formeln als *Oxyazoverbindungen*, z. B.:

berechtigt erscheinen lassen.

Amidoguanidinderivate.

Die Condensation der Chinone mit Amidoguanidin erfolgt sehr leicht durch Einwirkung von Amidoguanidinnitrat auf Chinone bei Gegenwart einer Spur Salpetersäure. Man erhält dabei intensiv gefärbte Nitrate, aus welchen die freien gelben bis rothen Basen meist leicht isolirbar sind. Aus *Benzochinon* entsteht auf diese Weise leicht das *Chinonamidoguanidin*. Für die Auffassung als Chinonderivat spricht, dass es leicht durch nochmaliges Behandeln mit Amidoguanidinsalz in *Chinonbisamidoguanidin* übergeht,

Bei Annahme der Oxyazoformel

wäre diese Reaction um so schwerer verständlich, als Hydrochinon nicht mit Amidoguanidinnitrat reagirt. Auch die Reduction sowohl des Mono- als des Diderivates spricht für die Chinonformel, da dabei Dihydroverbindungen entstehen:

welche durch Oxydation leicht wieder in die ursprünglichen Verbindungen übergehen. Bei Annahme der Azoformel wäre Spaltung des Moleküls zu erwarten gewesen.

Andererseits liefert das einfache Amidoguanidinderivat beim Kochen mit Alkalien *Phenol*, das Diderivat *Phenylhydrazin*, Reactionen, die sich weit besser mit der Azoformel erklären lassen; das Monoderivat bildet ferner auch ein *Kaliumsalz*:

Die Körper sind daher wohl tautomer.

Ganz ähnlich verhält sich das α -*Naphtochinonamidoguanidin*,

Durch Reduction geht es in *Dihydro- α -naphtochinonamidoguanidin* über, durch Kochen mit Alkalien entsteht α -Naphtol. Vom analogen Benzochinonderivat unterscheidet es sich dadurch, dass es sich nicht mehr mit Amidoguanidin zum α -*Naphtochinonbisamidoguanidin*,

condensiren lässt. Dagegen kann man diese Verbindung erhalten, wenn auch in sehr schlechter Ausbeute, indem man zwei Moleküle Amidoguanidin auf ein Molekül α -Naphtochinon einwirken lässt.

β -*Naphtochinon* giebt ein Monoderivat, welches zum Unterschiede von dem α -Derivat nicht mehr alkalilöslich ist. Das Verhältniss der beiden Amidoguanidinderivate ist also ähnlich, wie bei dem Benzolazo- α - und - β -naphtol.

Durch Spaltung mit Alkalien liefert auch das β -*Naphtochinonamidoguanidin* α -Naphtol, der Amidoguanidinrest hat

daher, wie bei der Einwirkung von Phenylhydrazin, mit dem β -Kohlenstoffatom reagiert,

Durch Reduction geht auch dieser Körper in das zugehörige *Dihydro- β -naphthochinonamidoguanidin* über. Das Hauptproduct der Einwirkung von Alkalien ist indessen nicht α -Naphthol, sondern eine Verbindung $C_{11}N_3H_7O$, welche durch Abspaltung eines Moleküls Ammoniak entsteht. Man hätte erwarten können, dass sich, ähnlich wie bei der Einwirkung von Amidoguanidin auf Phenanthrenchinon¹⁸⁾, unter Wasserabspaltung ein Triazin bilden würde:

Die Constitution dieses Körpers $C_{11}N_3H_7O$, welcher eine ausgesprochene Säure ist, haben wir noch nicht ermittelt. Formeln wie

sind mit seinen Säureeigenschaften nicht in Einklang zu bringen.

Chinonoxim condensirt sich mit Amidoguanidinnitrat zu einem sehr zersetzlichen Derivat, welches nicht rein zu erhalten war, dagegen giebt *Nitroso- β -naphthol* ein wohlcharakterisiertes Nitrat des *Nitrosonaphtholamidoguanidins*,

¹⁸⁾ Vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Kocht man dieses mit Wasser, so spaltet es sehr leicht Ammoniumnitrat ab, unter Bildung eines noch näher zu untersuchenden Körpers von der Formel $C_{11}H_8N_4O$, welcher sowohl sauer als basisch ist, und mit Säuren wohlcharakterisierte Salze bildet. Reduction führt diesen sonst sehr beständigen Körper in eine neue Verbindung $C_{11}H_8N_4$ über, welche eine Base ist.

Semicarbazone.

Bei den Semicarbazonen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Amidoguanidinderivaten, nur dass sie natürlich keine Basen sind. In Alkalien lösen sie sich alle leicht auf.

Neben dem *Benzochinonmonosemicarbazon* liefert das Benzoquinon noch ein *Disemicarbazon*. Die Spaltung des ersteren liefert Phenol, indem das Semicarbazon als Oxyazokörper reagiert, andererseits vereinigt es sich noch mit Semicarbazid und wird von Alkalien weit schwerer gespalten, als man erwarten sollte, wenn es die Gruppe $NH_2CO-N=N$ enthielte, die ja durch Alkalien ungemein leicht verseifbar ist¹⁹⁾.

Der Körper reagiert also auch wieder nach zwei Formeln:

Das Disemicarbazon giebt als Spaltungsproduct *Phenylhydrazin*:

α - und β -Naphtochinon lieferten nur *Monosemicarbazone*, die Einführung eines zweiten Semicarbazidrestes gelang nicht. Beide liefern als Spaltungsproduct glatt α -Naphthol, so dass ihnen die Formeln

¹⁹⁾ Diese Annalen **271**, 130; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2599.

resp. die tautomeren Formeln als Oxyazoverbindungen zukommen. Bemerkenswerth ist der glatte Uebergang des β -Naphthochinonsemicarbazons in α -Naphthol, verglichen mit der complicirten oben erwähnten Umwandlung des entsprechenden Amidoguanidin-derivates.

Während Amidoguanidin mit Chinonoxim nur ein sehr zeretzliches und deshalb nicht rein darstellbares Derivat lieferte, war das Semicarbazon des Chinonoxims leicht darstellbar, eine weitere Stütze für die Auffassung desselben als Chinonabkömmling. Ebenso wurde aus Nitroso- β -naphthol ein Semicarbazon von der Formel

erhalten.

Experimenteller Theil.

I. Amidoguanidinderivate.

Chinonamidoguanidin,

Nitrat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{H}$. Ein Molekül *reines* Chinon wird am Rückflusskühler in nicht zu viel Alkohol gelöst und ein Molekül Amidoguanidinnitrat, gelöst in drei Theilen heissen Wassers und einigen Tropfen Salpetersäure, hinzugesetzt. Man kocht die roth gewordene Lösung, bis sich das Nitrat in der Hitze als gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet und lässt erkalten. Ausbeute nahezu quantitativ.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser, worin es in der Hitze sehr leicht löslich ist, wird das Nitrat in feinen, orangegelben

Nadeln erhalten; es ist in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich. Schmelzpunkt circa 186° unter vorhergehender Zersetzung.

0,1492 g gaben 40 ccm Stickgas bei 10° und 727 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7N_4H_8O.NO_3H$	
N	30,84	30,68

Die *freie Base* scheidet sich in feinen, kirschrothen Nadeln ab, wenn die wässrige Lösung des Nitrats mit Ammoniak versetzt wird. Löslich in heissem Wasser, sehr wenig löslich in Sprit und Aether. Sie besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt: bei circa 208° beginnt sie sich zu zersetzen und schmilzt zwischen 212° und 215° .

0,1390 g gaben 0,2614 CO_2 und 0,0629 H_2O .

0,1221 g „ 37,7 ccm Stickgas bei 13° und 713 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7N_4H_8O$	
C	51,22	51,29
H	4,87	5,02
N	34,14	34,19

Kocht man die Base mit einem grossen Ueberschusse von Kalilauge, so wird sie unter Ammoniakentwicklung allmählich zersetzt. Nach etwa zwei Stunden säuert man an, und treibt mit Dampf das entstandene *Phenol* über, welches durch seine Reactionen und Umwandlung in Tribromphenol identificirt werden kann. Das *Chlorhydrat* ist eine äusserst leicht lösliche, sehr zur Verschmierung geneigte Substanz (rothe Krystalle, Schmelzpunkt circa 173°), das *Pikrat* bildet feine gelbe Nadeln, ist in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich und schmilzt bei 232° unter vorhergehender Zersetzung.

Kaliumverbindung, $C_7H_7N_4OK$. Löst man die freie Base vorsichtig auf dem Wasserbade in verdünnter Kalilauge — bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein —, so scheiden sich beim Erkalten goldgelbe Blättchen des Kaliumsalzes ab. Dasselbe muss sofort im Vacuum getrocknet werden, da es sich beim Liegen an der Luft roth färbt und Wasser anzieht.

0,1146 g gaben 0,0487 K₂SO₄.

	Berechnet für C ₇ N ₄ H ₇ OK	Gefunden
K	19,30	19,04

Durch Silbernitrat entsteht in der Lösung des Chinonamidoguanidins eine rothe Fällung, die schon in der Kälte rasch Silber abscheidet.

Dihydro-chinonamidoguanidin,

Chlorhydrat, C₇H₇N₄O.HCl. Es scheidet sich in farblosen Krystallen ab, wenn man die Base mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zink und Salzsäure reducirt und im Vacuum verdunstet. Schmelzpunkt nach dem Umrystallisiren aus Wasser und Waschen mit salzsäurehaltigem Alkohol 208°.

0,1702 g gaben 0,2601 CO₂ und 0,0961 H₂O.

0,1926 g „ 47,8 ccm Stickgas bei 8° und 710 mm Druck.

0,3740 g „ 0,2626 AgCl.

	Berechnet für C ₇ N ₄ H ₇ OHCl	Gefunden
C	41,48	41,67
H	5,43	6,27
N	27,65	27,98
Cl	17,53	17,55

Chinonbisamidoguanidin,

Dinitrat, C₈H₁₂N₈.(NO₃H)₂. Es wird wie das Nitrat der Monoverbindung dargestellt, indem man zwei Moleküle Amidoguanidinnitrat verwendet. Aus Wasser, worin es schwerer löslich ist als das Nitrat des Chinonmonoamidoguanidins, krystallisirt es in schönen, gelben Nadeln, die bei 280° noch nicht schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1560 g gaben 59 ccm Stickgas bei 22° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8N_8H_{12}NO_3H$	
N	40,46	40,58

Das Salz entsteht auch aus dem Nitrat des Monoderivates durch nochmalige Einwirkung von Amidoguanidinnitrat.

Die *freie Base* fällt aus der Lösung des Nitrats durch Ammoniak als rother Niederschlag aus, krystallisirt in etwas dunkleren, kirschrothen Nadeln als das Monoderivat und schmilzt unter vorhergegangener Zersetzung bei etwa 250°.

0,1401 g gaben 0,2234 CO₂ und 0,0706 H₂O.

0,1323 g „ 62,4 ccm Stickgas bei 22° und 724 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8N_8H_{12}$	
C	43,64	43,49
H	5,45	5,60
N	50,90	50,90

Kocht man die Base mit verdünntem Aetzkali, so entweicht Ammoniak und es scheidet sich auf der Oberfläche eine geringe Menge Oel ab. Es wurde in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben mittels Benzaldehyd als Phenylhydrazin identificirt.

Dichlorhydrat, $C_8H_{12}N_8 \cdot 2HCl$. Versetzt man eine heisse, concentrirte Lösung der Base mit etwas Salzsäure und schüttelt fleissig um, so scheidet sich beim Erkalten das Dichlorhydrat in feinen, wasserlöslichen Nadeln ab. Schmilzt noch nicht bei 280°.

0,2737 g gaben 0,2656 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8N_8H_{12} \cdot 2HCl$	
Cl	24,23	24,01

In gleicher Weise erhält man leicht ein schwerlösliches, gelbliches Sulfat, welches ebenfalls noch nicht bei 280° schmilzt.

Dihydro-chinonbisamidoguanidin,

Chlorhydrat, $C_8H_{14}N_8 \cdot 2HCl$. Es wird dargestellt wie die Dihydroverbindung des Monoamidoguanidinderivates. Farblose,

derbe Krystalle; Schmelzpunkt etwa 223°, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

0,1986 g gaben 0,2366 CO₂ und 0,0982 H₂O.

0,1425 g „ 48,6 ccm Stickgas bei 10° und 711 mm Druck.

0,2074 g „ 0,2000 AgCl.

	Berechnet für C ₈ N ₈ H ₁₄ ·2 HCl	Gefunden
C	32,54	32,49
H	5,43	5,50
N	37,96	38,24
Cl	24,06	23,85

Durch Oxydation mit Eisenchlorid wird das ursprüngliche Chinonbisamidoguanidin zurückgebildet.

α-Naphtochinonamidoguanidin,

Nitrat, C₁₁H₁₀N₄O·NO₃H. Die Darstellung geschieht wie bei dem Chinonderivat. Es besteht aus feinen, gelben Nadeln, die sich an der Luft allmählich braun färben; ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt circa 253°.

0,1674 g gaben 38,6 ccm Stickgas bei 17° und 722 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₁₀ ON ₃ H	Gefunden
N	25,27	25,33

Die *freie Base* wird aus dem Nitrat durch Ammoniak dargestellt. Sie ist äusserst schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Sprit und Methylalkohol. Schmelzpunkt bei circa 233°, Zersetzung schon bei 222°.

0,1426 g gaben 0,3239 CO₂ und 0,0617 H₂O.

0,1474 g „ 34 ccm Stickgas bei 16° und 723 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₁₀ O	Gefunden
C	61,68	61,98
H	4,67	4,81
N	26,16	25,56

Kocht man die Base mit Aetzkali, so wird sie zersetzt. Aus der angesäuerten Flüssigkeit lässt sich α -Naphthol isoliren.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}N_4O.HCl$. Dunstet man eine Lösung der freien Base unter Zusatz von etwas Salzsäure ein, so scheidet sich das Chlorhydrat in gelben Nadeln ab. Es muss aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden, da sonst Verlust an Salzsäure eintritt. Bei langem Liegen an der Luft verliert es seine Salzsäure gänzlich. Zersetzungspunkt circa 235° .

0,1417 g gaben 27,6 ccm Stickgas bei 12° und 726 mm Druck.

0,2318 g „ 0,1320 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}N_4O.HCl$	
N	22,35	22,08
Cl	14,17	14,09

Das **Sulfat** ist ein gelber, schwer löslicher Niederschlag; zersetzt sich bei circa 260° ohne zu schmelzen. Das **Pikrat** schmilzt unscharf bei circa 272° .

α -Naphtochinonbisamidoguanidin,

Durch nochmalige Behandlung mit Amidoguanidin lässt sich das Monoamidoguanidinderivat nicht in das Diamidoguanidinderivat umwandeln. Behandelt man dagegen α -Naphtochinon in der gewöhnlichen Weise mit *zwei* Molekülen Amidoguanidinitrat, so erhält man ein Gemisch der Nitrate des Mono- und Diamidoguanidinderivates. Man löst dasselbe in Wasser und fällt mit Ammoniak die schwerer lösliche Monoverbindung aus, aus dem Filtrat fällt durch Salpetersäure oder nach starker Verdünnung durch Schwefelsäure das Nitrat resp. Sulfat des α -Naphtochinonbisamidoguanidins.

Nitrat, $C_{12}H_{14}N_8.2NO_3H$. Gelbgrüne Nadeln, in Wasser schwer löslich, schmilzt noch nicht bei 277° .

0,0692 g gaben 22 ccm Stickgas bei 13° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}N_8H_4 \cdot 2NO_3H$	
N	35,35	35,51

Sulfat, $C_{12}H_{14}N_8 \cdot H_2SO_4 + H_2O$. Es ist in Wasser un-
gemein schwer löslich (circa 0,2 g in einem Liter) und
krystallisirt daraus in schönen, hellgelben Nadeln, die in der
Capillare bei 130° das Wasser abgeben, indem sie orangegelb
werden. Schmelzpunkt circa 260° unter vorhergehender Zer-
setzung.

0,1538 g gaben 37 ccm Stickgas bei 18° und 720 mm Druck.

0,2020 g „ 0,1138 $BaSO_4$.

0,1710 g „ 0,0214 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}N_8H_{14}H_2SO_4 + H_2O$	
N	26,66	26,29
H_2SO_4	23,33	23,69
H_2O	1,28	1,28

Die *freie Base* wird aus dem Sulfat durch Uebergiessen
mit Ammoniak erhalten. Orangegelbe Nadeln, in Wasser und
Alkohol sehr leicht löslich; beim Eindunsten ihrer Lösungen
zersetzt sie sich.

0,1518 g gaben 0,2962 CO_2 und 0,0894 H_2O .

0,1290 g „ 48 ccm Stickgas bei 15° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}N_8H_{14}$	
C	53,33	53,22
H	5,18	6,54
N	41,48	41,36

Aus dem Diamidoguanidinderivat wäre beim Spalten mit
Alkalien Naphtylhydrazin zu erwarten gewesen. Die Spaltung mit
Kali geht nur langsam vor sich, in den Rückflusskühler sublimirt
reichlich *Naphtalin* (vielleicht als Oxydationsproduct des zu er-
wartenden Naphtylhydrazins); in der Flüssigkeit ist nur noch
wenig schmierige, organische Substanz enthalten, in der Naphtyl-
hydrazin nicht nachweisbar ist.

β -Naphtochinonamidoguanidin,

Nitrat, $C_{11}H_{10}N_4O.NO_3H$. Die Darstellung erfolgt in der gewöhnlichen Weise, doch ist besonders auf die Verwendung reinen, frisch dargestellten β -Naphtochinons zu achten. Orangegelbe Nadeln, die sich etwa bei 217° zersetzen. In Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

0,1391 g gaben 30,4 ccm Stickgas bei 8° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}N_4O.NO_3H$	
N	25,27	25,04

Die freie Base bildet in der gewöhnlichen Weise dargestellt braune, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, die sich beim Umkrystallisiren zersetzen. Zur Analyse wurde sie daher aus wiederholt umkrystallisirtem Nitrat ausgefällt und bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Die Base beginnt unter vollständiger Zersetzung bei 175 — 180° gelb zu sublimiren und schmilzt bei circa 202° .

0,1310 g gaben 0,2955 CO_2 und 0,0566 H_2O .

0,0938 g „ 22 ccm Stickgas bei 12° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}O$	
C	61,68	61,47
H	4,67	4,79
N	26,16	26,39

Chlorhydrat, $C_{11}H_{10}N_4O.HCl$. Löst man das β -Naphtochinonamidoguanidin in Alkohol, giebt einige Tropfen Salzsäure zu und schichtet Aether darauf, so fällt das Chlorhydrat in schönen, orangegelben Nadeln aus (auf demselben Wege kann das Nitrat rein dargestellt werden). Leicht löslich in Wasser, wenig in Sprit, unlöslich in Aether. Zersetzungspunkt circa 278° .

0,2996 g gaben 0,1736 AgCl.

0,1462 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 11° und 711 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{10}N_4OHCl$	
Cl	14,17	14,33
N	22,35	22,71

Dihydro-β-Naphtochinonamidoguanidin,

Chlorhydrat, $C_{11}H_{12}N_4O.HCl + H_2O$. Man erhält dasselbe, wie die anderen Dihydroverbindungen, in fast farblosen Nadeln.

0,1880 g gaben 0,3376 CO_2 und 0,0996 H_2O .

0,1830 g „ 33,6 ccm Stickgas bei 11° und 700 mm Druck.

0,2128 g „ 0,1132 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}N_4OHCl + H_2O$	
C	48,70	49,23
H	5,54	5,91
N	20,70	20,13
Cl	13,12	13,16

Die Krystallwasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Substanz schon beim Erhitzen im Toluolbade verkohlte.

Einwirkung von Alkalien auf β-Naphtochinonamidoguanidin.

Drei Gramm β-Naphtochinonamidoguanidinnitrat werden in 200 ccm Wasser gelöst und 60 g festes Aetzkali zugefügt. Die Base fällt als fein vertheilter Niederschlag aus, der sich allmählich unter Zersetzung klar auflöst. Es entweicht hierbei Ammoniak und nach mehrstündigem Kochen scheidet sich ein gelber Körper ab. Durch Zusatz von Wasser erhält man eine klare Lösung, aus der Säuren einen gelben Niederschlag fällen.

Man schüttelt mit Aether, der etwas α-Naphtol aufnimmt, während die gelbe Fällung so gut wie nicht gelöst wird. Zur Reinigung löst man die neue Verbindung erst in Ammoniak

und fällt sie mit Schwefelsäure wieder aus; jetzt wird in Alkohol aufgenommen und durch alkoholisches Aetznatron das *Natrium-salz*, $C_{11}H_6N_3ONa$, gefällt. Dieses bildet feine, gelbgrüne, sehr hygroskopische Nadeln.

0,2376 g gaben 0,0769 Na_2SO_4 .

	Berechnet für $C_{11}H_6N_3ONa$	Gefunden
N	10,50	10,48

Verbindung $C_{11}H_7N_3O$. Sie wird durch Fällen des Natrium-salzes mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol in Kryställchen erhalten; sie ist in Alkohol mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löslich, löst sich auch leicht in Eisessig und Aceton, fast nicht in Aether, Benzol und Ligroin, nicht in Wasser.

0,1076 g gaben 0,2626 CO_2 und 0,0398 H_2O .

0,0886 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 20° und 717 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_7N_3O$	Gefunden
C	67,00	66,78
H	3,55	4,11
N	21,32	21,41

Silbersalz, $C_{11}H_6N_3OAg$. Es fällt als orangerother Niederschlag, wenn man die Säure $C_{11}H_7N_3O$ in alkoholischer Lösung mit Silbernitrat versetzt. Beim Stehen wird kein Silber ausgeschieden. Beim Erhitzen verpufft das Salz.

0,2350 g gaben 0,0836 Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_6N_3OAg$	Gefunden
Ag	35,52	35,57

Der Körper $C_{11}H_7N_3O$ ist aus dem β -Naphtochinonamido-guanidin durch Abspaltung von Ammoniak entstanden:

seine Constitution bleibt noch aufzuklären.

Nitroso- β -naphtholamidoguanidin,

Das Nitrat, $C_{11}H_{11}N_5O.NO_3H$, wird durch Condensation gleicher Moleküle der Componenten in der gewöhnlichen Weise unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure erhalten. Ohne Salpetersäure tritt keine Condensation ein. Aus Wasser lässt sich das Nitrat nicht umkrystallisiren; zur Analyse wurde es vorsichtig in Alkohol gelöst und mit Aether wieder ausgefällt. Gelber, in warmem Wasser löslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt circa 145° . Sehr leicht löslich in Alkohol.

0,1314 g gaben 0,2176 CO_2 und 0,0505 H_2O .

0,1676 g „ 42,4 ccm Stickgas bei 10° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{11}N_5O.NO_3H$	
C	45,20	45,16
H	4,10	4,27
N	28,76	29,08

Auf Zusatz von Ammoniak zur wässrigen Lösung tritt keine Fällung ein, beim Eindunsten zersetzt sich der Körper.

Zersetzung des Nitrosonaphtholamidoguanidins durch Wasser
(Verbindung $C_{11}H_8N_4O$).

Behandelt man das Nitrat des Nitroso- β -naphtholamidoguanidins mit kochendem Wasser, so löst es sich einen Augenblick klar auf, dann fällt ein gelber Niederschlag einer neuen Verbindung aus. Nach ein bis zwei Stunden ist die Reaction beendet, welche nach der Gleichung vor sich geht:

Im Filtrat von dem Niederschlage ist reichlich Ammoniumnitrat enthalten. Zur Reinigung löst man den Körper zweimal in concentrirter Salzsäure, fällt ihn mit Wasser wieder aus und krystallisirt ihn schliesslich aus Alkohol um, worin er schwer löslich ist. Er bildet schöne gelbe Krystalle, ist in Alkalien löslich und schmilzt über 240° .

0,1328 g gaben 0,3020 CO₂ und 0,0506 H₂O.

0,1224 g „ 29,4 ccm Stickgas bei 15,5° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ N ₄ H ₈ O	
C	62,26	62,01
H	3,77	4,23
N	26,46	26,56

Silberniträt fällt aus der alkoholischen Lösung ein gelbes, explosives Silbersalz.

Chlorhydrat, C₁₁H₈N₄O.HCl. Löst man den neuen Körper in concentrirter Salzsäure, so scheiden sich gelbe, lange Nadeln eines Chlorhydrates ab.

0,1952 g gaben 0,1152 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ N ₄ H ₈ OHCl	
Cl	14,28	14,60

Beim Stehen unter der Flüssigkeit gehen die Nadeln allmählich in compactere, rothe Krystalle von der gleichen Zusammensetzung über.

0,2876 g gaben 0,1603 AgCl.

0,2854 g „ 56,2 ccm Stickgas bei 9° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ N ₄ H ₈ OHCl	
Cl	14,28	14,02
N	22,53	22,59

Beide Salze werden von Wasser zersetzt.

Niträt, C₁₁H₇N₄O. Wird erhalten wie das Chlorhydrat; Wasser zersetzt es ebenfalls.

0,0888 g gaben 21 ccm Stickgas bei 14° und 711 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ N ₄ H ₈ ONO ₃ H	
N	25,45	26,00

Durch *Reduction* mit Zinnchlorür und Salzsäure geht die Verbindung C₁₁H₈N₄O farblos in Lösung. Aus der im Vacuum eingeeengten Lösung krystallisirt ein sehr oxydirbares *Chlorhydrat* vom Schmelzpt. 225° (Zersetzung) von der Zusammensetzung C₁₁H₁₀N₄.HCl.

0,1624 g gaben 0,3332 CO₂ und 0,0750 H₂O.

0,2090 g „ 44 ccm Stickgas bei 11° und 722 mm Druck.

0,1754 g „ 0,1086 AgCl.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₁₀ HCl	Gefunden
C	56,29	55,96
H	4,69	5,13
N	23,88	23,82
Cl	15,13	15,32

Die Base lässt sich aus diesem Salze wegen ihrer Oxydirbarkeit nicht freimachen. Versetzt man die wässrige Lösung mit viel Eisenchlorid, so fällt eine um zwei Wasserstoffatome ärmere *Verbindung* C₁₁H₈N₄ fast quantitativ in gelben Flocken aus. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in feinen, sternförmig geordneten Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aceton. Schmelzpt. 201°. In Alkalien ist der Körper nicht löslich.

0,1718 g gaben 0,4212 CO₂ und 0,0684 H₂O.

0,2482 g „ 64 ccm Stickgas bei 12° und 705 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₈	Gefunden
C	67,24	66,87
H	4,08	4,42
N	28,57	28,34

Mit concentrirter Salz- und Salpetersäure entstehen Salze, die ihre Säure leicht verlieren.

Chlorhydrat, C₁₁H₈N₄.HCl.

0,2456 g gaben 0,1480 AgCl.

0,1468 g „ 30 ccm Stickgas bei 11° und 710 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₈ HCl	Gefunden
C	15,26	14,91
H	24,08	22,74

Nitrat, C₁₁H₈N₄.NO₃H.

0,2166 g gaben 51,4 ccm Stickgas bei 8° und 711 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₈ NO ₃ H	Gefunden
N	27,00	26,79

II. Semicarbazone.

Chinonmonosemicarbazon,

Zu einer siedenden alkoholischen Chinonlösung lässt man die berechnete Menge salzsaures Semicarbazid, in Wasser gelöst, zufließen. Es scheidet sich ein Gemisch des Mono- und Disemicarbazons ab. Durch Auskochen mit Aceton geht nur das Monosemicarbazon in Lösung, das durch Ligroin in gelben Nadelchen gefällt werden kann, bei 172° schmilzt und in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich ist.

0,1068 g gaben 0,1994 CO₂ und 0,0419 H₂O.

0,1700 g „ 38,6 ccm Stickgas bei 10° und 712 mm Druck.

	Berechnet für C ₇ N ₃ H ₇ O ₂	Gefunden
C	50,91	50,92
H	4,24	4,36
N	25,45	25,43

Das Semicarbazon löst sich, wie alle Semicarbazone der Chinone, in Alkalien leicht auf, beim Kochen wird es viel leichter gespalten als das Chinonamidoguanidin und liefert so gut wie quantitativ *Phenol*, das als Tribromphenol identificirt wurde.

Chinondisemicarbazon,

Man erhält dasselbe als Nebenproduct bei der Darstellung des Monosemicarbazons. Besser stellt man es durch Einwirkung von zwei Molekülen Semicarbazidchlorhydrat auf ein Molekül Chinon dar.

Feines, rothes, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, löslich in Alkalien und daraus durch Säuren wieder fällbar. Zur Analyse wurde es mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Schmelzpunkt circa 243°.

0,1427 g gaben 0,2266 CO₂ und 0,0606 H₂O.

0,1890 g „ 65,4 ccm Stickgas bei 21° und 719 mm Druck.

	Berechnet für $C_9N_8H_{10}O_2$	Gefunden
C	43,24	43,29
H	4,50	4,71
N	37,83	37,22

Während die Ausbeute bei dem Benzochinonmonosemicarbazon in Folge seiner Leichtlöslichkeit und in Folge der Bildung des Disemicarbazons nur 50 pC. der Theorie beträgt, ist sie bei der Darstellung des Disemicarbazons fast quantitativ.

Beim Kochen mit Alkalien zerfällt der Körper unter Bildung von Phenylhydrazin, welches als Benzaldehydverbindung identificirt wurde.

α -Naphtochinonmonosemicarbazon,

Es entsteht quantitativ bei der Wechselwirkung der Componenten, wird aus Eisessig in schönen, grünlichgelben Krystallen erhalten und schmilzt bei circa 247° unter vorhergehender Zersetzung. Unlöslich in Alkohol und Wasser.

0,0972 g gaben 0,2176 CO_2 und 0,0410 H_2O .

0,1110 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 11° und 714 mm Druck.

	Berechnet für $C_{11}N_8H_8O_2$	Gefunden
C	61,39	61,05
H	4,19	4,64
N	19,53	19,43

Die Spaltung mit Alkalien liefert glatt *α -Naphtol*.

Ein Disemicarbazon konnte nicht dargestellt werden.

β -Naphtochinonmonosemicarbazon,

Wird in der gewöhnlichen Weise als alkohollöslicher Körper erhalten, der aus dieser Lösung durch Wasser ausfällt.

Aus Alkohol umkrystallisirt, feine goldgelbe Blättchen. Zersetzungspunkt bei 184° .

0,1138 g gaben $0,2557 \text{ CO}_2$ und $0,0461 \text{ H}_2\text{O}$.

0,0934 g „ 16 ccm Stickgas bei 7° und 712 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{N}_3\text{H}_9\text{O}_2$	Gefunden
C	61,39	61,28
H	4,19	4,53
N	19,53	19,46

Mit Eisessig entsteht ein unbeständiges Acetat in feinen, rothen Nadeln, das schon beim Waschen mit Aether oder beim Trocknen seine Essigsäure verliert. Die Spaltung mit Alkalien liefert glatt α -Naphthol. Ein Disemicarbazon war nicht zu erhalten.

Chinonoximsemicarbazon,

Chinonoxim — frisch dargestellt und rein — wird in heisser, alkoholischer Lösung mit der wässrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid versetzt. Sobald sich die geringste Bildung eines Niederschlages zeigt, entfernt man sofort die Flamme und kühlt mit Eis. Das Condensationsproduct ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig, aus welchem es langsam als feines, gelbes Pulver ausfällt. Um es krystallisirt zu erhalten, wurde die Eisessiglösung in viel Wasser einfiltrirt, wobei sich der Körper in feinen, bräunlich-gelben Nadeln abschied; es zersetzt sich bei etwa 238° .

0,1064 g gaben $0,1802 \text{ CO}_2$ und $0,0466 \text{ H}_2\text{O}$.

0,0682 g „ 19 ccm Stickgas bei 12° und 721 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{N}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden
C	46,67	46,19
H	4,44	4,86
N	31,11	31,35

Nitroso- β -naphtholsemicarbazon,

Es wird nach der gewöhnlichen Methode in gelben Nadeln erhalten und ist so in Alkohol löslich, in Wasser unlöslich. Im Gegensatz zu dem Amidoguanidinderivat des Nitroso- β -naphthols ist es sehr beständig. Schmelzpunkt circa 189°.

0,1920 g gaben 0,4038 CO₂ und 0,0793 H₂O.

0,2458 g „ 54,8 ccm Stickgas bei 9° und 716 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ N ₄ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	57,39	57,35
H	4,35	4,58
N	25,00	25,24

Mit Salzsäure bildet es ein unbeständiges Chlorhydrat.

IV. Zur Darstellung des Amidoguanidins;

von Johannes Thiele.

Nicht allzu verdünnte Lösungen von Amidoguanidinsalzen scheiden beim Versetzen mit Natrium- oder Kaliumbicarbonat einen weissen, krystallinischen Niederschlag von *Amidoguanidinbicarbonat*, CN₄H₆.CO₃H₂, ab, welcher in Wasser so schwer löslich ist, dass das mit Essigsäure neutralisirte Filtrat mit Kupfernitrat keine Fällung des schwer löslichen Amidoguanidinkupfernitrates²⁰⁾ mehr erzeugt. Die Ausscheidung des Bicarbonates ist in 24 Stunden beendet.

0,3443 g gaben 0,2256 CO₂ und 0,1847 H₂O.

0,1251 g „ 45,8 ccm Stickgas bei 12° und 720 mm Druck.

²⁰⁾ Diese Annalen **270**, 27.