

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der
Universität Würzburg.

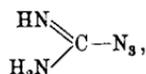
Ueber das sogenannte Diazoguanidin;

von *A. Hantzsch* und *A. Vagt*.

(Eingelaufen am 6. December 1900.)

Allgemeiner Theil.

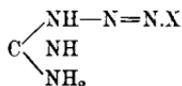
Die vorliegende Untersuchung erbringt den Nachweis, dass die Salze des sogenannten Diazoguanidins vielmehr Salze des Carbamidimidazids,



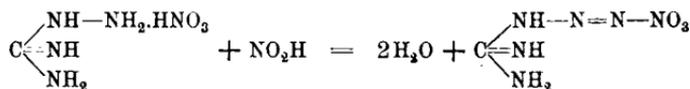
sind.

Die Gründe, welche uns zu dieser veränderten Auffassung geführt haben, sind auch von Herrn Prof. Thiele, dem wir diese Arbeit vor der Publication zur Kenntnissnahme vorgelegt haben, als beweiskräftig anerkannt worden.

Bekanntlich entstehen, wie Thiele in seiner vortrefflichen Experimentaluntersuchung¹⁾ über Guanidinderivate gefunden hat, aus Amidoguanidin durch salpetrige Säure Salze von der Zusammensetzung $\text{CN}_5\text{H}_3\cdot\text{HX}$, die von Thiele als Diazoguanidinsalze



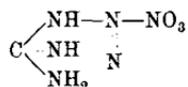
angesehen werden und durch eine echte Diazotirung entstehen sollen²⁾:



¹⁾ Diese Annalen **270**, 1.

²⁾ loc. cit. Seite 10.

ganz analog der Bildung der Diazobenzolsalze aus Anilinsalzen. Diese Formel müsste jetzt, nachdem nachgewiesen ist, dass den Säuresalzen des Diazobenzols die Diazoniumformel zukommt, auch wohl in die Formel des Guanidindiazoniumnitrats



umgeändert werden, was auch mit Thiele's später geäußerten Ansichten³⁾ übereinstimmt.

In jedem Falle aber würde diese Verbindung das einzige bis jetzt bekannte rein aliphatische Diazosalz darstellen. Verschiedene gewichtige Gründe lassen aber Zweifel aufkommen, ob hier wirklich eine echte Diazoverbindung vorliegt.

Thiele selbst sagt über die Eigenschaften des Nitrats⁴⁾: „Im Gegensatz zu anderen Diazoverbindungen zersetzt es sich weder in wässriger Lösung noch im festen Zustande; in kleineren Mengen lässt sich die Lösung sogar auf dem Wasserbade ohne Zersetzung eindampfen. Durch Schlag oder Reibung ist es nicht zur Explosion zu bringen; auch beim Erhitzen detonirt es nicht, sondern verpufft nur mit grosser orangegelber Flamme.“

Man kann aus Thiele's Abhandlung selbst noch Folgendes hinzufügen: Das sogenannte Diazoguanidin spaltet beim Kochen mit Wasser oder Alkohol niemals Diazostickstoff ab, sondern lässt sich selbst aus heissem Alkohol umkrystallisiren. Diese grosse Beständigkeit wäre selbst für ein aromatisches Diazoniumsalz auffallend, noch mehr aber für ein Diazoniumsalz der Fettreihe, da ein solches bekanntlich niemals isolirt werden konnte und selbst heterocyklische Diazoniumsalze, z. B. in der Thiazolreihe⁵⁾, oder des Triazols⁶⁾, oder des Caffeins⁷⁾ nur in

³⁾ Diese Annalen **303**, 61.

⁴⁾ Diese Annalen **270**, 47.

⁵⁾ Wohmann, diese Annalen **259**, 277; Schatzmann, ebenda **261**, 8.

⁶⁾ Thiele und Manchot, diese Annalen **303**, 40.

⁷⁾ Gomberg, *Americ. chem. Journ.* **23**, 51—69.

Form ihrer höchst zersetzlichen Lösungen vorübergehend nachweisbar sind.

Ferner kuppeln die sogenannten Guanidindiazoniumsalze mit Aminen und Phenolen nicht, wie dies selbst die heterocyclischen Diazoniumsalze thun. Und obgleich wir unsererseits niemals in der Nichtkuppelungsfähigkeit gewisser fetter Diazokörper einen Grund gegen ihre Diazonatur erblickt haben⁸⁾, so bedeutet dies doch wohl von dem Standpunkte Thiele's aus, der die Nichtkuppelungsfähigkeit des sogenannten Nitramids als Grund gegen dessen Auffassung als Diazokörper $\text{HO.N:N.OH}^9)$ anführte, einen gewissen Widerspruch, dass das sogenannte Diazoguanidin, welches auch nicht kuppelt, dennoch eine Diazoverbindung sein soll. Thiele sucht dieses abweichende Verhalten allerdings darauf zurückzuführen, dass „unter den entsprechenden Bedingungen innere Diazoamidocondensationen eintreten“¹⁰⁾.

Endlich ist noch ein nicht unwichtiger Unterschied zu erwähnen, der Thiele allerdings beim Erscheinen seiner Arbeit noch nicht bekannt sein konnte: Im Gegensatz zu allen Benzoldiazoniumsalzen, welche stets neutral reagiren und nicht merklich hydrolytisch gespalten sind, auch wenn sie negative Substituenten enthalten, reagirt selbst das sorgfältigst gereinigte sogenannte Diazoguanidinnitrat deutlich sauer und ist zufolge der Leitfähigkeitsbestimmungen sehr erheblich hydrolytisch, trotzdem doch der Guanidinrest sicher viel positiver ist, als z. B. der des Tribrombenzols oder Nitrobenzols.

Danach trägt also die ursprüngliche Thiele'sche Formel dem Verhalten des Salzes nicht Rechnung, da dasselbe — mit Ausnahme der weiter unten zu besprechenden Ueberführung durch Cyankalium in das Diazoguanidincyanid — durchaus keine Analogien mit Diazoniumsalzen aufweist.

⁸⁾ Z. B. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1709.

⁹⁾ Diese Annalen **296**, 104.

¹⁰⁾ Diese Annalen **270**, 48.

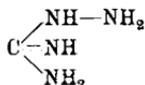
Verhalten und Zersetzung dieser Salze so leicht und einwandsfrei zu erklären, dass es eigentlich auffällig erscheint, dass diese Formel nicht von Thiele wenigstens discutirt worden ist, um so mehr, als Thiele das Carbamidimidazid als intermediäres Zersetzungsproduct annehmen muss, um die Bildung von Cyanamid und Stickstoffwasserstoff erklären zu können.

Der einzige Grund, der in Thiele's Arbeit für die Diazoformel angeführt wird, kann in dem Satze gefunden werden: „Das Diazoguanidin muss noch die offene Kette NH-N=N- enthalten, weil es entweder in Stickstoffwasserstoffsäure, also einen Körper mit drei ringförmig gebundenen Stickstoffatomen, oder in eine neue Säure CN₅H₃ übergeführt werden kann, in welcher ein Ring aus vier Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom angenommen werden muss“¹³⁾.

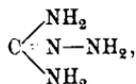
Dieser Grund wird aber schon deshalb hinfällig, weil die ursprüngliche Thiele'sche Formel mit der offenen Kette NH-N=N- jetzt wohl auch von Thiele in die Diazoniumformel umgeändert werden wird, welche die offene Kette von drei Stickstoffatomen nicht mehr enthält; vor allem beweist aber die obige neue Synthese des Amidotetrazols aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure, dass sich der N₃-Ring der Stickstoffwasserstoffsäure leicht öffnen bzw. zu einer Ringschliessung verwenden lässt, so dass danach Amidotetrazol auch aus einem Derivat der Stickstoffwasserstoffsäure hervorgehen kann, ebenso gut wie aus einer offenen Kette von drei Stickstoffatomen¹⁴⁾.

¹³⁾ loc. cit. Seite 10.

¹⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit sei auch erwähnt, dass die Bildung des Carbamidimidazids zwar bequemer durch die unsymmetrische Formel des Amidoguanidins



formulirt werden kann, als durch die symmetrische



Das sogenannte Diazoguanidin gehört also als Carbamidimidazid zu der grossen Klasse der von Curtius entdeckten Azide, von denen es nur in durchaus erklärlicher Weise, nämlich in Folge des Vorhandenseins der basischen Amidgruppe

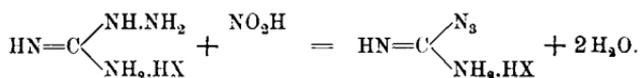


durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden, abweicht; doch gleicht es in diesem Punkte dem von Thiele kürzlich entdeckten salzsauren Guanidincarbonsäureazid¹⁵⁾. Auch die Unbeständigkeit des freien Azids erklärt sich leicht; einmal zeigt das freie Azid grosse Tendenz, sich zu Amidotetrazol zu isomerisiren, andererseits ist auch schon das Amidoguanidin, aus dem ja das Carbamidimidazid nach Thiele entsteht, kaum im freien Zustande beständig.

Die Entstehung ist die aller Azide nach Curtius: nicht eine Amidogruppe des Amidoguanidins wird durch die salpetrige Säure diazotirt, sondern die Gruppe NH-NH₂ wird in den Ring



verwandelt:



Auch die Spaltung verläuft wie bei den Säureaziden: das freie Carbamidimidazid spaltet durch Natronlauge oder verdünnte Säuren wie alle analogen Azide, z. B. das des Harnstoffs, das Carbaminsäureazid, den N₃-Ring als Stickstoffwasserstoff ab. Ueberhaupt ergibt sich aus unseren Versuchen *eine voll-*

dass aber unseres Erachtens in derartigen Reactionen ein Beweis für die asymmetrische Structur des Amidoguanidins nicht gefunden werden kann, da die leichte Bildung des Amidotetrazols aus Carbamidimidazid zeigt, wie leicht Atomverschiebungen und neue Atombindungen bei Stickstoffderivaten (z. B. auch bei den Diazoverbindungen) eintreten können.

¹⁵⁾ Thiele und Uhlfelder, diese Annalen **303**, 112.

kommene Analogie zwischen dem Carbamidimidazid und dem Carbaminsäureazid¹⁶⁾, die im experimentellen Theile durchgeführt werden wird. Dieselbe zeigt sich namentlich im Folgenden:

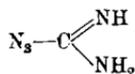
Nach Thiele spaltet sich bekanntlich das sogenannte Diazoguanidin durch Aetznatron intramolekular in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, also abweichend von den echten Säureaziden, welche Hydroxylverbindungen, d. i. echte Säuren erzeugen:



scheinbar abweichend aber vor allem vom Carbaminsäureazid,

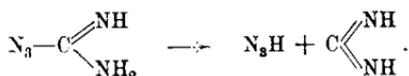


da dasselbe durch Natronlauge unter Mitwirkung des Wassers in Kohlensäure, Ammoniak und Stickstoffwasserstoff zu zerfallen scheint. Vielleicht dürfte Thiele auch durch diese scheinbar isolirt dastehende Zersetzung des Guanidinderivates gegen die Azidformel



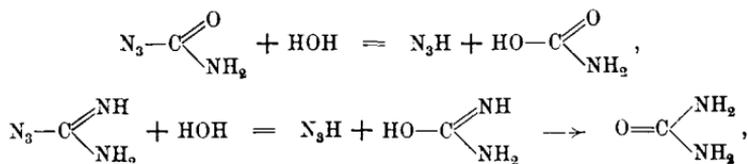
eingenommen worden sein. Allein thatsächlich ist die Spaltung der letzteren Verbindung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff ganz analog der Spaltung des Carbaminsäureazids, denn wir konnten nachweisen, dass dieses Azid primär in Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure zerfällt, so dass sich die Spaltung bei beiden Aziden ganz analog und zwar in einfachster Weise so formuliren lässt, dass ein H-At. an die N₃-Gruppe geht, während der Rest primär Carbimid (tautomer mit Cyansäure) bzw. Carbo-diimid (tautomer mit Cyanamid) bildet:

¹⁶⁾ Thiele und Stange, diese Annalen **283**, 37; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 32; Curtius und Heidenreich, Journ. f. pract. Chem. [2] **52**, 467.



In Uebereinstimmung hiermit erwies sich das angebliche Carbaminsäureazidsilber Thiele's, $\text{N}_3\text{-CO-NAg}_2$ ¹⁷⁾, dessen Existenz schon wegen des Vorhandenseins der sonst niemals beobachteten Gruppe -CO-NAg_2 verdächtig erscheinen musste, tatsächlich als ein Gemisch aus Stickstoffsilber und cyansaurem Silber ($\text{N}_3\text{Ag} + \text{CO:NAg}$), ganz analog wie Thiele selbst den aus sogenanntem Diazoguanidinnitrat unter ähnlichen Bedingungen ausfallenden Niederschlag von der empirischen Zusammensetzung CN_5Ag_3 als ein Gemisch aus Cyanamidsilber und Stickstoffsilber ($\text{CN}_2\text{Ag}_2 + \text{N}_3\text{Ag}$) erkannt hatte¹⁸⁾.

Eine Spaltung des Carbaminsäureazids und des sogenannten Diazoguanidins unter Mitwirkung von Wasser nach den Gleichungen



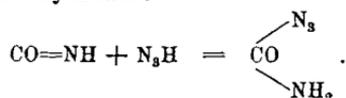
findet primär niemals statt, denn die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur erzeugten Silberfällungen entspricht genau den Formeln CN_4OAg_2 bzw. CN_5Ag_3 , was nicht der Fall sein könnte, wenn die Reaction theilweise nach einer der beiden letzten Gleichungen verlief. Erst secundär entsteht unter Einwirkung des Wassers aus Cyansäure Kohlensäure und Ammoniak, aus Cyanamid Harnstoff.

Die Analogie der beiden Azide zeigt sich ferner durch ihre Synthesen, von der Stickstoffwasserstoffsäure ausgehend.

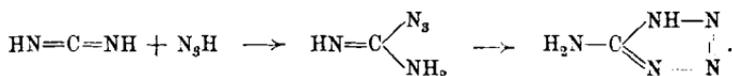
¹⁷⁾ Diese Annalen **283**, 39.

¹⁸⁾ Auch die Ansicht von Smythe, dass unter gewissen Bedingungen eine wirkliche Verbindung CN_5Ag_3 entstehe, hat sich nicht bestätigt.

Carbaminsäureazid bildet sich, wie wir fanden, direct aus Stickstoffwasserstoff und Cyansäure:



Bedenkt man nun, dass sich, wie wir ebenfalls nachweisen konnten, freies Carbamidimidazid ziemlich rasch zu Amidotetrazol isomerisirt, so wird bei der von Smythe gefundenen Synthese des Carbimidimidazids aus Stickstoffwasserstoff und Cyanamid auch analog der obigen Bildung des Carbaminsäureazids zuerst Carbamidimidazid und aus diesem erst secundär Amidotetrazol entstehen:



Der ganze Unterschied der beiden Reactionen beruht nur darin, dass sich — aus vorläufig nicht ermittelter Ursache — das Carbaminsäureazid nicht zu Oxytetrazol isomerisirt.

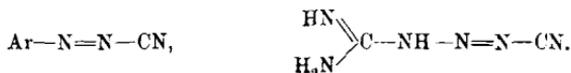
Die Bildung von Amidotetrazol aus dem System (1 Mol. Carbamidimidazidnitrat + 1 Mol. Aetznatron) könnte nach Obigem zwar eine indirecte sein, also durch Wiedervereinigung des primär gebildeten Cyanamids und Stickstoffwasserstoffs erfolgen. Da sich diese letztere Synthese aber ziemlich langsam, die Bildung von Amidotetrazol aus obigem System aber sehr rasch vollzieht, so steht es fest, was auch durch Leitfähigkeitsversuche bestätigt wird, dass freies Carbamidimidazid, bei Abwesenheit des spaltend wirkenden Aetznatrons, sich direct zu Amidotetrazol isomerisirt:



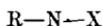
womit auch die Thiele'sche, experimentell bequemste Darstellungsweise des Amidotetrazols: Kochen des Carbamidimidazidnitrats mit Carbonaten oder Acetaten, übereinstimmt.

Nur eine Reaction schien entschieden zu Gunsten der Diazoformel zu sprechen: die Ueberführung des sogenannten Di-

azoguanidinnitrats durch Cyankalium in das Diazoguanidincyanid¹⁹⁾. Diese Reaction ist aber nicht von Thiele zur Stütze seiner Diazoformel benutzt worden, da er sie erst später und zwar nach Entdeckung der Diazobenzolcyanide durch Hantzsch und Schulze²⁰⁾ publicirt hat, die scheinbar analog aus Benzoldiazoniumsalzen und Cyankalium entstehen. Obgleich Thiele dies nicht erwähnt und auch die Arbeit von Hantzsch und Schulze nicht citirt, so ist doch die Analogie des Verhaltens der Diazobenzolcyanide und des Diazoguanidincyanids ausserordentlich gross, so dass man sicher beiden analoge und zwar echte Diazoformeln zuschreiben muss:



Man könnte deshalb auch annehmen, dass die Bildung analog verlief, dass sich also in beiden Fällen Diazoniumsalze



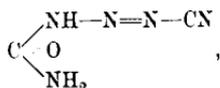
N

in azoähnliche Diazocyanide umwandeln, wodurch die Thiele'sche Diazoformel besonders gestützt erscheinen würde.

Die Lösung dieses Widerspruchs — also das den Diazobenzolsalzen scheinbar analoge Verhalten des sogenannten Diazoguanidins gegen Cyankalium einerseits und seine in allen anderen Punkten abweichenden Eigenschaften andererseits — ist uns endlich durch den Nachweis geglückt, dass diese Cyankaliumreaction durchaus nicht allein für Diazoniumsalze charakteristisch ist, sondern dass sie merkwürdigerweise auch manchen echten Aziden zukommt und zwar gerade dem Carbaminsäureazid $\text{CO.NH}_2.\text{N}_3$, welches von allen Aziden dem Carbamidimidazid am nächsten verwandt ist. Dieses Azid liefert, allerdings weniger glatt, durch Cyankalium ebenfalls eine echte fette Diazoverbindung, das Diazoharnstoffcyanid, oder besser — nach der neuen Nomenclatur — Harnstoffazocyanid,

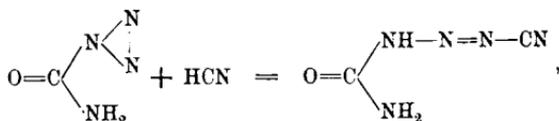
¹⁹⁾ Diese Annalen **305**, 64, 69.

²⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 666 ff.

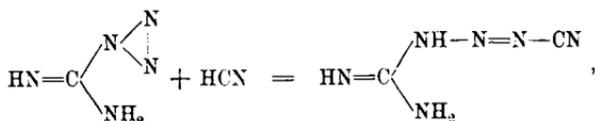


welches dem Diazoguanidincyanid resp. Guanidinazocyanid äusserst ähnlich ist.

Wenn man nun hier eine Aufspaltung des Azidringes durch Cyankalium annehmen muss:



so verschwindet der obige Widerspruch: das sogenannte Diazoguanidin wird auch als Carbamidimidazid in das echte Guanidinazocyanid übergehen können nach der Gleichung



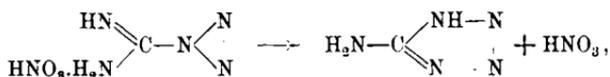
womit die einzige wirkliche Stütze der Thiele'schen Diazofornel dahinfällt.

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass wir vor Entdeckung der letzterwähnten Reaction den bis dahin vorhandenen, oben entwickelten und nunmehr erledigten Widerspruch durch Annahme einer dritten Formel für das sogenannte Diazoguanidinnitrat zu lösen suchten, die an sich, namentlich weil sie die glatte Spaltung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoffsäure leicht erklärt, nicht von der Hand zu weisen war.

Da bekanntlich Salze des Cyanamids mit zwei Mol. Säure z. B. $\text{CN.NH}_2.2\text{HCl}$ dargestellt worden sind, so hätte das sogenannte Diazoguanidinnitrat vielleicht ein Doppelsalz des Cyanamids mit je einem Mol. Stickstoffwasserstoffsäure und Salpetersäure, also eine Verbindung nach der Formel



nicht erwähnt; auch durch noch so häufiges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ist es niemals von neutraler Reaction zu erhalten. Dementsprechend ist es in wässriger Lösung merklich hydrolysirt; es zersetzt sich aber in der Lösung ziemlich rasch, vielleicht unter Freiwerden von Salpetersäure durch Bildung von Amidotetrazol:



wie die Zunahme der Leitfähigkeit der bei 25° gemessenen Lösung zeigte. So ergab z. B. eine Lösung des möglichst reinen Salzes nach Versuchen von Herrn Dr. Schumann folgende Werthe:

T = 25°	sofort	nach 20 Minuten	nach 21 Stunden
μ bei v_{1024}	114,16	116,12	159,0

Deshalb wurden zur Schätzung des Umfanges der Hydrolyse aus dem Leitfähigkeitszuwachs von $v_{33} \rightarrow v_{1024}$ die beiden Lösungen frisch bereitet und sofort gemessen. Es ergab sich bei zwei Proben von verschiedener Darstellung:

- 1) μ bei v_{33} : 92,6, μ bei v_{1024} : 114,1, $A_{1024-33}$ 21,5
- 2) μ bei v_{32} : 91,6, μ bei v_{1024} : 108,7, $A_{1024-32}$ 17,1

Diese Zahlen stimmen zwar in Anbetracht der Zersetzlichkeit des Salzes nur annähernd überein, auch ist aus diesem Grunde den Leitfähigkeitsmessungen nicht allzuviel Gewicht beizulegen, aber die Zahlen zeigen doch, dass das Salz im Gegensatz zu den echten neutral reagirenden Diazoniumsalzen und in Uebereinstimmung mit seiner sauren Reaction erheblich hydrolysirt ist, denn für Diazoniumsalze beträgt $A_{1024-32}$ wie für alle neutralen Chloride und Nitrate nur 9—12 Einheiten.

Hierdurch ist auch nachgewiesen, dass das Salz nicht, wie Thiele angiebt²³⁾, in wässriger Lösung unbegrenzt lange

Salze an: es soll diese Annalen **270**, 46 Zeile 2 heissen: „Beim Erhitzen in Gegenwart geringer Mengen von Säuren tritt heftige Gasentwicklung ein.“

²³⁾ Diese Annalen **270**, 10.

ohne Zersetzung haltbar ist. Die Richtigkeit obiger Zerfalls-
gleichung — Bildung von Amidotetrazol und Salpetersäure —
wird auch dadurch bestätigt, dass das Salz beim Kochen seiner
wässrigen Lösung, ohne dass Stickstoffwasserstoff entweicht,
nach etwa zwei Stunden fast quantitativ in Amidotetrazol um-
gewandelt wurde. Nachdem Carbamidimidazidnitrat etwa zwei
Stunden mit Wasser destillirt war, gab der Kolbenrückstand mit
Silbernitrat eine rein weisse Fällung von Amidotetrazolsilber,
das Destillat wurde durch Silbernitrat nur schwach getrübt; es
war also nur ein unerheblicher Theil in Stickstoffwasserstoff
gespalten. Der nach dem Eindampfen hinterbleibende Rück-
stand bestand aus einem Gemisch von freiem Amidotetrazol und
Amidotetrazolnitrat; durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielt
man reines Amidotetrazol fast in berechneter Menge.

Das noch nicht beschriebene *Amidotetrazolnitrat* erhält man
nach Smythe durch Lösen von Amidotetrazol in der berech-
neten Menge Salpetersäure; nach dem Umkrystallisiren aus
Alkohol schmilzt es bei 174—175° unter Zersetzung. Es ist
ähnlich unbeständig wie das Chlorhydrat²⁴⁾ und verliert beim
Umkrystallisiren aus Wasser leicht Salpetersäure, indem es die
freie Amidosäure zurückbildet.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur findet langsam Isomeri-
sation zu Amidotetrazol statt, denn eine wässrige Lösung von
Carbamidimidazidnitrat mit Natriumacetat und Kupfersulfat ver-
setzt, scheidet beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach
einiger Zeit grünes Amidotetrazolkupfer ab.

Erst beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entweicht
Stickstoffwasserstoff, aber durchaus nicht quantitativ; denn auch
hier besteht der Abdampfückstand zum grossen Theile aus
Amidotetrazolnitrat, so dass nur ein Theil des Salzes ge-
spalten wurde.

Das *saure Carbamidimidazidsulfat* verhält sich ganz ähnlich.
Dies noch nicht beschriebene Salz erhielt Smythe durch Zu-

²⁴⁾ loc. cit. 59.

satz von concentrirter Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung des Nitrats in Form farbloser Blättchen, die sich in Wasser leicht und mit stark saurer Reaction lösen.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{CN}_5\text{H}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	
SO_4	52,80	52,95

Beim Kochen mit Wasser wird es in freies Amidotetrazol und Schwefelsäure zerlegt.

Durch Kochen von Carbamidimidazidsulfat mit verdünnter Schwefelsäure wurden, wie sich durch Rücktitration der vorgelegten Natronlauge ergab, etwa 20 pC. Stickstoffwasserstoff gebildet, der Rest des Salzes in Amidotetrazol verwandelt, so dass also $\frac{1}{5}$ des Salzes gespalten, $\frac{4}{5}$ isomerisirt wurden.

Eine Gasentwicklung konnte beim Kochen mit verdünnten Säuren nicht wahrgenommen werden, eine Abspaltung von Stickstoff tritt also unter diesen Bedingungen nicht ein, im Gegensatz zu den echten Diazoniumsalzen.

Das Carbaminsäureazid, $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, welches nach der Vorschrift von Thiele²⁵⁾ aus Semicarbazidchlorhydrat erhalten wurde, verhält sich gegen Wasser und verdünnte Säuren ganz ähnlich, nur erfolgt hier die Abspaltung der Stickstoffwasserstoffsäure viel leichter und vollsändiger, weil in diesem Falle die Reaction mit dem freien Azid, nicht mit einem Salz desselben sich vollzieht, und weil zweitens die Bildung eines isomeren Tetrazolderivates hier nicht störend wirkt. Auch hier tritt schon bei Zimmertemperatur langsam Spaltung ein; eine mit Silbernitrat versetzte Lösung des Azids bleibt anfangs klar, trübt sich aber bald und scheidet bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen sofort Stickstoffsilber ab.

Die folgenden Versuche zeigen das analoge Verhalten des Carbamidimidazids und des Carbaminsäureazids bei anderen Zersetzungen, wodurch wieder die analoge Constitution beider Körper bestätigt wird.

²⁵⁾ Diese Annalen **283**, 37.

Spaltung durch Zinnchlorür.

Das Carbaminsäureazid spaltet, wie Thiele gefunden hat²⁶⁾, durch Zinnchlorür schon in der Kälte zwei At. Stickstoff ab; es entsteht primär Harnstoff, der sich aber sofort in Kohlensäure und Ammoniak spaltet.

Ganz analoges Verhalten zeigt das Carbamidimidazidnitrat. Versetzt man seine wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür, so findet sofort heftige Gasentwicklung statt. Quantitativ verläuft die Stickstoffabspaltung, wenn man das Zinnchlorür möglichst in der Kälte einwirken lässt und erst nach Beendigung der Reaction den Stickstoff aus der Lösung durch Erhitzen austreibt²⁷⁾. Erhitzt man zu früh, so erhält man erheblich zu wenig Stickstoff²⁸⁾, wahrscheinlich weil dann ein Theil des Salzes schon in Amidotetrazol verwandelt ist, ehe das Zinnchlorür die Spaltung bewirkt hat.

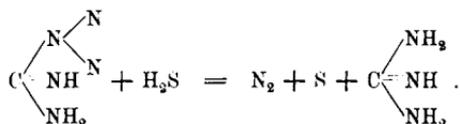
I. 0,1679 g SnCl_2 im CO_2 -Strome zersetzt gaben 25,5 ccm Stickgas bei 18,2° und 747,2 mm Druck.

II. 0,1403 g gaben 23,35 ccm Stickgas bei 17,5° und 747 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{CN}_5\text{H}_3\cdot\text{HNO}_3$		I.	II.
2N	18,94	17,21	18,90

Spaltung durch Schwefelwasserstoff.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Carbamidimidazid gleichfalls unter Stickstoffentwicklung zerlegt und man erhält nach Thiele's Angaben²⁹⁾ Guanidinnitrat, so dass die Zersetzung des freien Azids so zu formuliren ist:



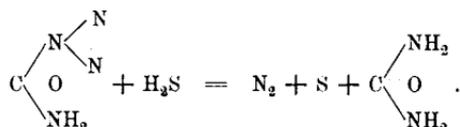
²⁶⁾ Diese Annalen **283**, 38, 39.

²⁷⁾ Analyse II.

²⁸⁾ Analyse I.

²⁹⁾ Diese Annalen **270**, 48.

Die gleiche Einwirkung des Schwefelwasserstoffs konnten wir beim Carbaminsäureazid constatiren. Leitet man in eine Lösung dieses Azids Schwefelwasserstoff ein, so findet auch hier Gasentwicklung und Schwefelabscheidung statt und die Lösung hinterlässt beim Eindampfen Harnstoff, der durch Schmelzpunktbestimmung und Schwerlöslichkeit seines Nitrats als solcher charakterisirt wurde. Die Reaction verläuft also ganz analog:



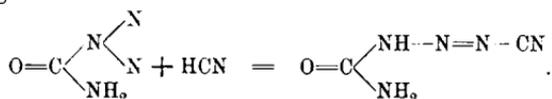
Auch in diesem Punkte verhält sich also das Carbamidimidazid wie das Carbaminsäureazid, überhaupt wie alle Säureazide, die nach Curtius³⁰⁾ durch Reduction in die Säureamide übergehen.

Kupferchlorür, sowie salpetrige Säure³¹⁾ bewirken gleichfalls Gasentwicklung, aber erst beim Erhitzen der Lösung, weshalb die Reaction auch nicht quantitativ untersucht wurde.

Harnstoffazocyanid,

(Aminooxymethylcyantriazin) $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CN}$.

Wie schon im allgemeinen Theile erwähnt ist, entsteht diese nicht uninteressante fette Diazoamidoverbindung ganz ähnlich wie das Thiele'sche Diazoguanidincyanid, nämlich durch directe Vereinigung von Carbaminsäureazid mit Blausäure nach der Gleichung:



Zu einer wässrigen Lösung von etwas mehr als ein Mol. Cyankalium wird ein Mol. fein zerriebenes Carbaminsäureazid auf einmal hinzugefügt und die Reaction durch Erwärmen auf 50° bis 60° eingeleitet; dann kühlt man mit Wasser, da die Reaction

³⁰⁾ Journ. f. pract. Chem. **50**, 288.

³¹⁾ Diese Annalen **270**, 47.

nun, namentlich wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, unter erheblicher Wärmeentwicklung stattfindet. Das Azid löst sich allmählich auf, die Lösung wird tiefbraun, trübt sich und scheidet nach einiger Zeit ein braunrothes Pulver aus. Nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Reaction vollendet, die stets quantitativ unbefriedigend verlief, aber auch durch Aenderung der Bedingungen nicht begünstigt werden konnte. Zur Reinigung — namentlich zur Entfernung des eingeschlossenen Cyankaliums und eines öligen Zersetzungsproductes — wird das rohe Cyanid in verdünnter kalter Natronlauge gelöst und dann sofort durch vorsichtige Neutralisation mit Essigsäure wieder gefällt, filtrirt, erst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

- I. 0,1984 g gaben 0,1591 CO_2 und 0,053 H_2O .
 0,0404 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 20° und 753,5 mm Druck.
 II. 0,2301 g „ 0,1823 CO_2 und 0,0597 H_2O .
 0,0300 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 19° und 752,1 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_6\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	21,19	21,81	21,60
H	2,67	2,96	2,88
N	62,00	62,24	62,13

Harnstoffazocyanid ist ein hell braungelb gefärbtes, in reinem Zustande vielleicht farbloses Pulver, welches sich bei 250° dunkler färbt und bei hoher Temperatur vollständig zersetzt, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen. In Wasser, Alkohol, Aether und allen organischen Lösungsmitteln ist es nicht oder nur sehr schwer löslich. Dagegen löst es sich leicht in Alkalien zu salzartigen Verbindungen und ist aus dieser Lösung durch verdünnte Säuren unzersetzt wieder auszufällen.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht vollständig, wie das Guanidinazocyanid, zerlegt, wohl aber durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure; hierbei werden aus der Diazoamidogruppe zwei At. Stickstoff quantitativ abgespalten:

0,0917 g gaben 20,2 ccm Stickgas bei 20,1° und 743,5 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_3N_6O$	
2 N	24,77	24,62

In allen Punkten besteht also eine grosse Aehnlichkeit zwischen dem Harnstoffazocyanid und dem Guanidinazocyanid, nur ist das Harnstoffazocyanid noch beständiger, wie ja auch das Carbaminsäureazid beständiger ist als das Carbamidimidazid. Die Ausbeute an Harnstoffazocyanid ist leider nur gering, sie beträgt im besten Falle nur etwa 10 pC. der berechneten Menge.

Versuche, in ähnlicher Weise auch aus *aromatischen* Aziden durch Cyankalium aromatische Diazoamidverbindungen zu erhalten, hatten sowohl beim Diazobenzolimid, wie auch beim p-Nitrodiazobenzolimid keinen Erfolg; vielleicht ist diese Reaction nur bei aliphatischen Aziden möglich.

Verhalten des Carbamidimidazidnitrats gegen Aetznatron.

Thiele fand schon, dass durch zwei Mol. Aetznatron das sogenannte Diazoguanidinnitrat, im Gegensatze zu allen echten Diazoniumsalzen sofort glatt gespalten wird³²⁾, und zwar in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff.

Versuche, durch ein Mol. Aetznatron das Guanidindiazoniumhydrat, durch zwei Mol. Natron das den Diazotaten entsprechende Natronsalz zu erhalten, scheiterten stets, selbst wenn sie mit grosser Vorsicht bei 0° ausgeführt wurden³³⁾.

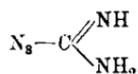
Wir konnten noch Folgendes constatiren: Eine alkoholische Lösung von einem Mol. Carbamidimidazidnitrat mit einem Mol. Natriumäthylat versetzt, enthält nach dem Abfiltriren des Natriumnitrats unzweifelhaft das *freie Carbamidimidazid*. Dasselbe ist in dieser alkoholischen Lösung ziemlich beständig, da letztere noch lange den für diese Verbindung charakteristischen gelben Silber Niederschlag giebt; beim Eindunsten der Lösung

³²⁾ loc. cit. Seite 10.

³³⁾ Smythe, Dissertation.

krystallisirte aber stets nur Amidotetrazol. Die Lösung reagirt stets sauer, auch bei 0° und sofort nach dem Aetznatronzusatz. Vielleicht wird sich durch Wiederholung dieses Versuchs bei Winterkälte das freie Azid isoliren lassen. Die saure Reaction, die übrigens auch das Carbaminsäureazid zeigt, rührt jedenfalls daher, dass beide Azide bereits durch Wasser etwas Stickstoffwasserstoffsäure abspalten.

Fügt man zur alkoholischen Lösung von einem Mol. Carbamidimidazidnitrat ein Mol. Natriumäthylat bei 0° hinzu und lässt sofort ein Mol. Salpetersäure, gleichfalls in Alkohol gelöst, hinzuströmen, so erhält man das ursprüngliche Carbamidimidazidnitrat unverändert zurück, und nur Spuren von Amidotetrazol. Der Versuch zeigt also, dass in der Lösung aus (1 Mol. Carbamidimidazidnitrat + 1 Mol. Aetznatron) dieselbe Substanz im freien Zustande vorhanden ist, welche als Salz in dem Nitrat existirt. Zur Annahme eines hypothetischen Zwischenproductes, wie Thiele will, ist also kein Grund vorhanden; die Thiele'sche Formel dieses angeblichen Zwischenproductes



ist eben die der wirklichen Verbindung und die Diazoformel ist für diese Verbindung nicht mehr aufrecht zu erhalten.

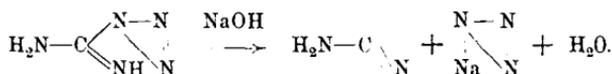
Eine wässrige Lösung von 1 Mol. Carbamidimidazidnitrat + 1 Mol. Aetznatron verhält sich ganz ähnlich; auch hier ist ohne Zweifel zuerst das freie Carbamidimidazid vorhanden, das sich nun aber ziemlich rasch in Amidotetrazol verwandelt. Die Leitfähigkeit des Systems beträgt, nach Abzug des Werthes für NaNO_3 bei 25°:

	sofort	nach 1h 40'	nach 21h
μ bei v_{32}	19,8	7,3	1,1

Der Werth 19,8 kommt wohl dem freien Azid zu, wenigstens kann sofort nach dem Zusatz von ein Mol. Aetznatron eine erhebliche Spaltung in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff noch nicht erfolgt sein, da diese beiden Componenten zusammen nur

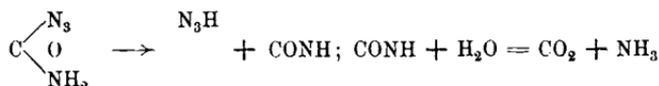
eine Leitfähigkeit von höchstens fünf Einheiten ergeben könnten. Dem raschen Sinken der Leitfähigkeit entsprechend isomerisirt sich aber das freie Azid schnell zu Amidotetrazol, dem nach Messungen von Baur³⁴⁾ etwa die Leitfähigkeit von einer Einheit zukommt.

Die Spaltung des Azids in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff erfolgt daher erst durch ein zweites Molekül Aetznatron



Spaltung des Carbaminsäureazids in Cyansäure und Stickstoffwasserstoff.

Diese Spaltung erfolgt ganz analog beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung oder durch Aetznatron oder Säuren; erst secundär zerfällt die Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak:



Dieser der obigen Zersetzung ganz analoge Vorgang lässt sich folgendermassen nachweisen. Versetzt man eine kalt bereitete wässrige Lösung von Carbaminsäureazid mit zwei Mol. kohlenstoffsaurefreiem Aetznatron und fügt Chlorbaryum hinzu, so giebt diese Flüssigkeit nicht in der Kälte, sondern erst beim Erhitzen eine Fällung von Baryumcarbonat; es kann also neben Stickstoffwasserstoff nur Carbaminsäure oder Cyansäure vorhanden sein. Dass in der That letztere vorhanden ist, lässt sich mit Hülfe des auch in Lösung intensiv blau gefärbten complexen Kaliumkobaltcyanats $\text{Co}(\text{CNO})_4\text{K}_2$ ³⁵⁾ nachweisen. Die blaue Farbe ist übrigens auch in saurer Lösung längere Zeit beständig und verschwindet erst bei Gegenwart grösserer Mengen starker Säuren, ein Zeichen, dass auch die freie Kobaltcyansäure vorübergehend einige Zeit existirt. Zum Nachweis der

³⁴⁾ Baur, Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 183, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_{10}$ μ bei $v_{32} = 1,92$.

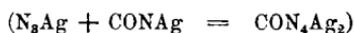
³⁵⁾ Blomstrand, Journ. f. pract. Chem. **3**, 206.

Cyansäure bei der Zersetzung des Carbaminsäureazids versetzt man eine wässrige Lösung des Azids mit Kobaltacetat und Natriumacetat und erhitzt auf etwa 70°; die rosenrothe Farbe der Lösung schlägt alsbald durch Violett in tief Lasurblau um; nach einiger Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder in Folge Zersetzung des Salzes in wässriger Lösung.

Durch Silbernitrat erhält man aus Carbaminsäureazidlösung je nach den Fällungsbedingungen verschiedene Niederschläge. Durch *neutrales* Silbernitrat werden die Lösungen in der Kälte nicht gefällt; erst beim Erhitzen oder nach längerem Stehen entsteht ein Niederschlag.

Der auf Zusatz von *zwei Mol. ammoniakalischem* Silbernitrat zunächst entstehende Niederschlag ist sehr explosiv und dadurch hinreichend als Stickstoffsilber gekennzeichnet. Neutralisirt man das Filtrat mit Salpetersäure, so fällt wieder ein reichlicher Niederschlag; derselbe besteht zum grössten Theile aus cyansaurem Silber; denn beim Erhitzen explodirt er nicht, färbt aber beim Schütteln Kobaltchlorürlösung blau.

Durch zwei Mol. *neutrales* Silbernitrat erhält man auf Zusatz von Natriumacetat nach Thiele's Ansicht Carbaminsäureazidsilber $\text{CO.N}_3\text{.NAg}_2$ ³⁶⁾. Dass diese Fällung ein Gemisch von cyansaurem Silber und Stickstoffsilber



ist, lässt sich bei der Aehnlichkeit der Löslichkeitsverhältnisse der beiden Silbersalze leider nicht direct durch Lösung des einen oder des anderen Bestandtheiles nachweisen — etwa wie bei der Silberfällung aus Carbamidimidazid: CN_5Ag_3 ³⁷⁾ —, wohl aber gelingt dieser Nachweis durch folgenden Versuch: Schüttelt man den erhaltenen Niederschlag längere Zeit mit Kobaltchlorürlösung, so wird die Lösung allmählich tief blau gefärbt, indem sich das oben erwähnte, für Cyansäure charakteristische, blaue Kobaltsalz der Cyansäure bildet.

³⁶⁾ Thiele und Stange, diese Annalen, **283**, 39.

³⁷⁾ Diese Annalen **270**, 49 ff.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Zersetzungsgleichung des Carbaminsäureazids in freie Cyansäure und Stickstoffwasserstoffsäure liegt auch in der

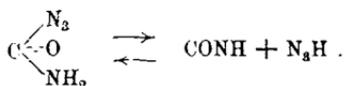
Synthese von Carbaminsäureazid aus Cyansäure und Stickstoffwasserstoff.

Diese Synthese gelingt leicht auf folgende Weise: Man löst ein Mol. Salpetersäure und ein Mol. Stickstoffwasserstoffsäure in wenig Wasser und fügt eine wässrige Lösung von einem Mol. Kaliumcyanat hinzu. Diese Mischung bleibt kurze Zeit stehen; dann sättigt man die Lösung mit Ammoniumsulfat und schüttelt fünf bis sechs Mal mit nicht zu wenig Aether aus. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt das Azid zurück und ist durch Umkrystallisiren leicht rein zu erhalten; es schmilzt bei 92—94° und zeigt alle von Thiele angegebenen charakteristischen Reactionen.

0,0477 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 26° und 749,2 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	CON ₂ H ₂	
N	65,16	65,04

Die Ausbeute ist aber nicht quantitativ und kann es schon deshalb nicht sein, weil sich das Azid nachweislich bereits in wässriger Lösung umgekehrt partiell in Stickstoffwasserstoff und Cyansäure zersetzt, so dass primär ein Gleichgewichtszustand besteht zwischen Bildung und Zersetzung des Azids,



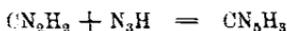
Die bei der Zersetzung gebildete Cyansäure spaltet sich dann secundär in Kohlensäure und Ammoniak. Dadurch wird aber das Gleichgewicht des Systems gestört, ein Theil des unveränderten Azids gespalten, die Cyansäure wieder zersetzt u. s. w., so dass schliesslich das Carbaminsäureazid unter Bildung von Stickstoffwasserstoff, Kohlensäure und Ammoniak vollständig zerstört wird, eine Reaction, die in der Kälte nur langsam, in

Gegenwart verdünnter Säuren oder besonders beim Erhitzen aber, entsprechend dem nun rascher erfolgenden Zerfall der Cyansäure, auch ziemlich rasch erfolgt.

Synthese des Amidotetrazols aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff.

Entsprechend der Synthese des Carbaminsäureazids aus Stickstoffwasserstoff und Cyansäure sollte man auch eine Synthese des analogen Carbamidimidazids aus Stickstoffwasserstoff und Cyanamid erwarten. Dieselbe wird auch primär erfolgen, ergibt aber wegen spontaner Umwandlung des Carbimidimidazids statt dessen stets das isomere Amidotetrazol.

Diese Synthese des Amidotetrazols beschreibt schon Smythe in seiner Dissertation: „Man braucht nur die beiden Componenten — Cyanamid und Stickstoffwasserstoff — zusammenzumischen, oder besser bei Gegenwart von Salpetersäure einige Zeit stehen zu lassen; beim Eindampfen bekommt man alsdann das im Sinne der Gleichung



synthetisch erzeugte Amidotetrazol bzw. sein Nitrat.“

Da diese Synthese des Amidotetrazols nur langsam, die oben beschriebene Isomerisation des Carbamidimidazids zu Amidotetrazol aber rasch erfolgt, so wird, wie im allgemeinen Theile erwähnt, aus Cyanamid und Stickstoffwasserstoff wie aus Cyansäure und Stickstoffwasserstoff primär das Azid, und aus dem Carbamidimidazid erst secundär Amidotetrazol entstehen.

Der Vollständigkeit halber seien hier kurz noch einige Versuche mit dem Nitrat des Carbamidimidazids erwähnt, die theils wegen seiner grossen Isomerisationsfähigkeit, theils wegen seiner leichten Spaltbarkeit nicht in der gewünschten Weise verliefen.

Versuche, des Carbamidimidazid direct zu benzyliren, hatten keinen Erfolg; eine alkoholische Lösung des Nitrats mit drei Mol. Benzylchlorid und einem Mol. Aetznatron versetzt, hinterlässt

nach Abfiltriren des Natriumchlorids beim Eindampfen nur Amidotetrazol.

Auch die Einwirkung von Brom, Phosphoroxychlorid, Benzoylchlorid und Acetylchlorid ergab keine bemerkenswerthen Resultate; entweder trat Spaltung ein in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, oder es wurde Amidotetrazol gebildet.

Anhang.

Zur Kenntniss des Cyanamids.

Wie im allgemeinen Theile angedeutet, führten einige Versuche zur Constitutionsbestimmung des sogenannten Diazoguanidins auf Derivate des Cyanamids, oder nahmen davon ihren Ausgang.

Ammoniakalisches Silbernitrat fällt aus Lösungen des Carbamidimidazidnitrats einen gelben Niederschlag von der Zusammensetzung CN_5Ag_3 , welcher von Thiele³⁸⁾ nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein molekulares Gemisch aus Cyanamidsilber und Stickstoffsilber, $\text{CN}_2\text{Ag}_2 + \text{N}_3\text{Ag}$, erwiesen wurde.

Smythe hatte nun geglaubt³⁹⁾, dass unter etwas veränderten Bedingungen, nämlich wenn man eine Lösung von Carbamidimidazidnitrat bei 0° mit einem Mol. Aetznatron versetzt und sofort drei Mol. Silbernitrat hinzufügt, wirklich eine chemische Verbindung entstehe, die sich von dem Gemisch durch grössere Explosibilität und dadurch unterscheide, dass sie durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff nur Harnstoff liefere, während das wirkliche Gemisch Dicyandiamid neben Stickstoffwasserstoff erzeuge. Wir konnten jedoch constatiren, dass diese vermeintlichen Unterschiede lediglich auf einer anderen Zusammensetzung der nach Smythe erzeugten Fällung beruhen: Das Thiele'sche Gemisch fällt aus schwach alkalischer Lösung und ist fast molekular zusammengesetzt, nur eine unerhebliche

³⁸⁾ Diese Annalen **270**, 49–52.

³⁹⁾ Dissertation Würzburg 1899.

Menge Stickstoffsilber wird durch das freie Ammoniak gelöst; die vermeintliche Verbindung Smythe's fällt aus schwach saurer Lösung; dadurch bleibt ein erheblicher Theil Cyanamidsilber gelöst, so dass in der Fällung ein Ueberschuss von Stickstoffsilber vorhanden ist. Bei derartigen Fällungen wurde dementsprechend eine etwas schwankende Zusammensetzung beobachtet, beispielsweise wurde gefunden: 75,6 pC. Ag (Vagt) und 77,3 pC. Ag (Smythe), während sich für $\text{CN}_2\text{Ag}_2 + \text{N}_3\text{Ag}$ 79,8 pC. Ag berechnen; deshalb nimmt bei steigendem Gehalt an Stickstoffsilber die Explosibilität zu. Nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist im Filtrat vom Silbersulfid stets neben Stickstoffwasserstoff primär Cyanamid enthalten, das sich beim Eindampfen je nach den Umständen mehr oder weniger leicht in Harnstoff oder in Dicyandiamid umwandelt.

Auch bei der Alkylierung erweist sich die betreffende Fällung als ein Gemisch, trotzdem die Versuchsbedingungen so gewählt wurden, dass eine Spaltung einer eventuell vorhandenen Verbindung so gut wie ausgeschlossen ist, denn sie erzeugte bei der Benzylirung

Asymmetrisches Dibenzylcyanamid, $\text{CN.N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$.

Die bei 0° erhaltene trockne Fällung wurde mit drei Mol. Benzyljodid in absolut ätherischer Lösung im Bombenrohre etwa zwei bis drei Stunden auf etwa 50° erwärmt; das Filtrat der Silbersalze erstarrte beim Eindampfen partiell und ergab durch Umkrystallisiren aus absolutem Aether glänzende, weisse Blättchen vom Schmelzpt. 53—54°, die in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser unlöslich sind.

0,152 g gaben 16,7 ccm Stickgas bei 15,5° und 750,1 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{CN}_5(\text{C}_7\text{H}_7)_3$	$\text{CN}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2$	
N	19,75	12,60	12,79

Danach liegt das kürzlich von Wallach⁴⁰⁾ aus Bromcyan und Dibenzylamin erhaltene „Cyandibenzylamin“ vor. Dass

⁴⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1873.

auch unserem Dibenzylcyanamid die unsymmetrische Formel zukommt, hatten wir bereits vor Wallach's Veröffentlichung nachgewiesen: Nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler blieb beim Eindampfen der Lösung ein nur zum Theil in Alkohol löslicher Rückstand; ungelöst blieb Chlorammonium, in Lösung gieng *salzsaures Dibenzylamin*. Das letztere wurde durch Schmelzpt. (256°) und Chlorbestimmung als solches identificirt.

0,0924 g gaben 0,0562 AgCl, entsprechend 0,0139 Chlor.

	Berechnet für		Gefunden
	$\text{HN}=(\text{C}_7\text{H}_7)_2\cdot\text{HCl}$	$\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{HCl}$	
Cl	15,17	24,60	15,11

Danach ist das Dibenzylcyanamid in Chlorammonium und Dibenzylamin gespalten worden, eine Thatsache, welche nur mit der unsymmetrischen Formel $\text{N}=\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2$ zu vereinbaren ist.

Das Oel, welches bei dem Benzylirungsversuche neben Dibenzylcyanamid entstand, wurde nicht weiter untersucht; wahrscheinlich enthält es den Benzylester der Stickstoffwasserstoffsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}_3$, der neuerdings von Curtius⁴¹⁾ und von Wohl⁴²⁾ beschrieben worden ist.

Eine Tribenzylverbindung ist also nicht entstanden; mithin ist also die Smythe'sche Fällung auch nur ein Gemisch aus Cyanamidsilber und Stickstoffsilber, und das Carbamidimidazid wird in jedem Falle durch Silberverbindungen — wohl wegen der Tendenz zur Bildung unlöslicher Silbersalze — sofort total gespalten.

Die ebenfalls im allgemeinen Theile bereits erwähnte Möglichkeit, das sogenannte Diazoguanidinnitrat sei ein Doppelsalz des Cyanamids mit einem Mol. Salpetersäure und einem Mol. Stickstoffwasserstoffsäure,



⁴¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2561.

⁴²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2741.

und zerfalle deshalb so leicht in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, wurde durch das genauere Studium *der Salze des Cyanamids* widerlegt.

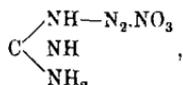
Das Cyanamiddichlorhydrat, $\text{CN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$, ist zuerst von Drechsel⁴³⁾ durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung von Cyanamid als mikrokristallinischer Niederschlag erhalten worden. Schön krystallisiert gewinnt man es durch Lösen von Cyanamid in concentrirter Salzsäure und Eindunsten der Lösung im Vacuumexsiccator, oder wenn man das nach Drechsel's Vorschrift erhaltene Präparat in wenig Wasser löst und die Lösung im Vacuum eindunstet. Sogenanntes Diazoguanidinnitrat müsste danach, wenn es Cyanamidazidnitrat wäre, analog entstehen durch Lösen von Cyanamid in einem Gemisch von einem Mol. Stickstoffwasserstoff und einem Mol. Salpetersäure. Dunstet man aber eine solche Lösung vorsichtig bei gewöhnlicher Temperatur ein, so erhält man Harnstoff; kocht man vorher einige Zeit, so krystallisirt beim Eindampfen Amidotetrazol aus. Cyanamid, Stickstoffwasserstoff und Salpetersäure treten also nicht in Reaction unter Bildung von sogenanntem Diazoguanidinnitrat.

Auch aus Leitfähigkeitsversuchen ergibt sich fast noch überzeugender, dass das sogen. Diazoguanidinnitrat nicht mit einem solchen Doppelsalz des Cyanamids identisch sein kann. Das salzsaure Cyanamid zeigt, wie wir fanden, die Leitfähigkeit von etwa zwei Mol. Salzsäure, nämlich μ bei $v_{30} = 743$, ist also nahezu total hydrolyisirt. Ein Doppelsalz des Cyanamids mit Stickstoffwasserstoffsäure und Salpetersäure sollte demnach mindestens die Leitfähigkeit von ein Mol. Salpetersäure — etwa $\mu = 363$ bei v_{32} — zeigen; die Leitfähigkeit des sogenannten Diazoguanidinnitrats beträgt aber nur etwa 97 Einheiten bei v_{32} .

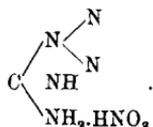
⁴³⁾ Journ. f. pract. Chem. **11**, 314 ff.

Zusammenfassung.

Fette Diazoniumsalze existiren nicht; der einzige angebliche Repräsentant, der von Thiele aus Amidoguanidinnitrat und salpetriger Säure erhaltene Körper, ist, entsprechend dem Mangel aller typischen Diazoreaction, *nicht Diazoguanidinnitrat*,



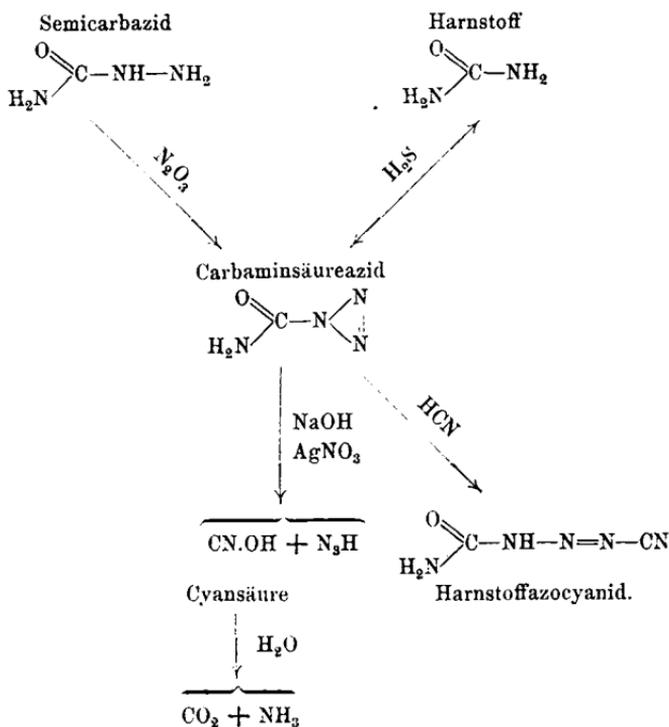
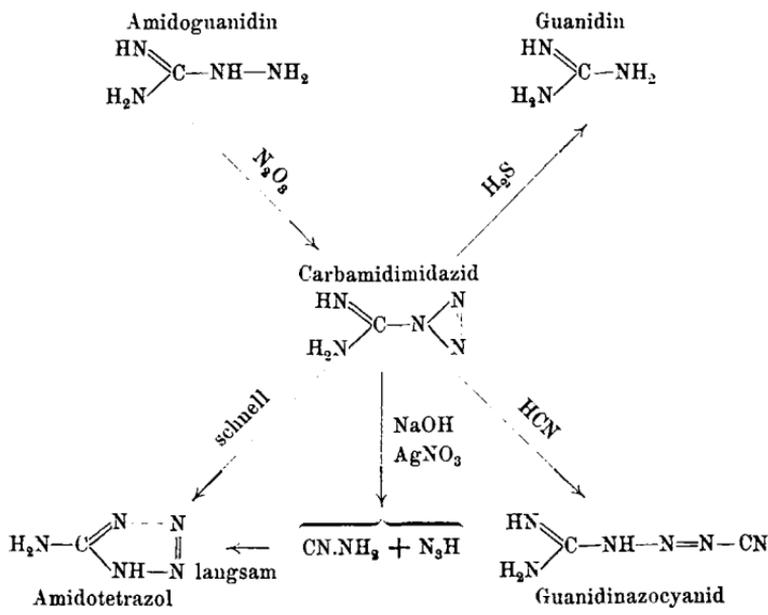
auch nicht das Doppelsalz des Cyanamids mit Stickstoffwasserstoffsäure und Salpetersäure, sondern das *salpetersaure Salz des Carbamidimidazids*,



Freies Carbamidimidazid ist nur in Lösung nachweisbar, verhält sich aber darin ganz analog wie das am nächsten verwandte Carbaminsäureazid, $\text{CO.N}_3\text{NH}_2$: durch Schwefelwasserstoff wird Stickstoff abgespalten und Guanidin regenerirt, durch Alkalien zerfällt es äusserst leicht in Cyanamid und Stickstoffwasserstoff, analog wie Carbaminsäureazid sich in Cyansäure und Stickstoffwasserstoff spaltet. Diese Spaltung erfolgt bei beiden Aziden auch schon durch Silbernitrat.

Sowohl das freie Carbamidimidazid, als auch das Nitrat isomerisiren sich als solche direct ohne Zwischenproduct leicht zu Amidotetrazol bzw. Amidotetrazolnitrat; aber auch freie Stickstoffwasserstoffsäure und Cyanamid vereinigen sich direct zu Amidotetrazol, wobei jedenfalls zuerst Carbamidimidazid gebildet wird, da sich auch Stickstoffwasserstoffsäure und Cyansäure zu Carbaminsäureazid addiren.

Durch Cyankalium gehen beide Azide in fette Diazoamidverbindungen über, indem der N_3 -Ring gesprengt wird; Carbaminsäureazid bildet Harnstoffazocyanid, Carbamidimidazid bildet Guanidinazocyanid. Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Blausäure nicht, wie es Thiele annahm, einfach an den Stickstoff



addirt wird, sondern dass der aus drei Stickstoffatomen bestehende Ring durch Cyankalium gesprengt und so erst secundär fette Diazoamidokörper gebildet werden. Wahrscheinlich ist diese Reaction nur bei fetten Aziden möglich.

Die Umsetzungen dieser Guanidinderivate, sowie die der entsprechenden Harnstoffderivate, lassen sich, wie auf Seite 368 angegeben, kurz darstellen.

Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Aachen.

Untersuchungen über die Constitution des Kamphers
und seiner Derivate;

von *J. Bredt*.

[Siebente Abhandlung¹].]

(Eingelaufen am 6. December 1900.)

Ueber Einwirkung von Schwefelsäure auf Kampher
und Camphandichlorid und über Aufspaltung des
Camphoceanringes;

(mitbearbeitet von *F. Rochussen* und *J. Monheim*).

Die Thatsache, dass der Kampher sich mit Leichtigkeit durch Entziehung von einem Mol. Wasser in Cymol überführen lässt, veranlasste Kekulé im Jahre 1873 seine bekannte Kampher-Constitutionsformel:

¹) Frühere Mittheilungen: Diese Annalen **226**, 249; **289**, 1; **292**, 55; **299**, 131; **310**, 112; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2989; **26**, 3047; **27**, 2092; **28**, 316.