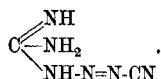


Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der
Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.

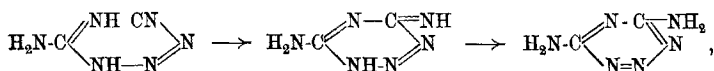
(Eingelaufen am 16. December 1898.)

I. Ueber Diazoamidoverbindungen der Fettreihe;
von *Johannes Thiele* und *Wilhelm Osborne*.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Diazoguanidinnitrat entsteht eine Verbindung von der Formel des *Diazoguanidincyanids*

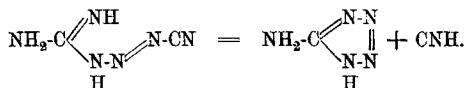


Von vornherein wäre es nicht unmöglich gewesen, dass ein derartiges Cyanid von selbst in einen sechsgliedrigen Tetrazinring überginge, etwa:



aber eine derartige Umwandlung findet nicht statt, vielmehr lässt sich in dem Körper das Vorhandensein des Cyans auf das Bestimmteste nachweisen.

Längeres Kochen mit Wasser spaltet das Cyanid in Amidotetrazol und Blausäure,



Andererseits ist der Körper aber kein cyanwasserstoffsaures Diazoguanidin mehr, da er weder durch Säuren noch durch Alkalien in Blausäure und Diazoguanidin resp. dessen Umwandlungsproducte gespalten wird.

Da die Verbindung die Kette N-N=N enthält, ist sie der erste Repräsentant der rein *aliphatischen Diazamidverbindungen*.

Einem Vorschlage des Herrn Geh.-Rath. Beilstein folgend nennen wir den hypothetischen Stickstoffwasserstoff $\text{NH}_2\text{-NH-NH}_2$ *Triazan*¹⁾; dem entsprechend heisst HN=N-NH_2 *Triazen*, so dass diese aliphatischen Diazoamidoverbindungen als Abkömmlinge der *Triazendicarbonsäure* zu bezeichnen wären. Das Diazoguanidincyanid würde dann rationell zu bezeichnen sein als *Triazendicarbonsäureamidinnitril* oder, wenn man, wie Beilstein vorschlug, die Gruppe



als *Aminoiminomethyl-* bezeichnet, erhielte man den Namen *Aminoiminomethylcyantriazen* *).

So grosse Vortheile die letztere Bezeichnung auch für die Benennung etwaiger Substituenten bietet, welche in einen Amidinrest eingetreten sind, so glauben wir doch, dass für den praktischen Gebrauch bei unseren Verbindungen die Bezeichnung Amidin etwas bequemer ist²⁾, da in allen diesen Körpern Substitutionen im Amidinrest nicht in Frage kommen. Für das Diazoguanidincyanid selbst scheint uns dieser Name schon seiner Kürze wegen allen anderen für den praktischen Gebrauch vorzuziehen sein.

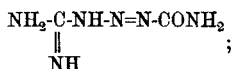
Im Diazoguanidincyanid lassen sich mit dem Cyanradical alle die Umsetzungen vornehmen, welche auch sonst an ihm beobachtet werden, und man erhält so eine ganze Reihe von neuen Diazoamidoverbindungen (Triazenderivaten), welche gewisse gemeinsame Eigenschaften besitzen.

¹⁾ Vergl. die folgende Abhandlung.

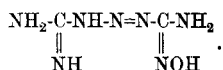
²⁾ In unserer vorläufigen Mittheilung (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2867) haben wir eine etwas andere Nomenclatur gebraucht, welche besonders für die Diazoamidoverbindungen sehr schwerfällige Namen ergab. Die Bezeichnungen *Triazan* und *Triazen* dürften vor dem von Curtius vorgeschlagenen *Prozan* und dem daraus folgenden *Prozen* aus Gründen des Wohlklangs vorzuziehen sein.

*) Wir registriren diese Verbindungen als Triazendicarbonsäureamidin-Derivate.

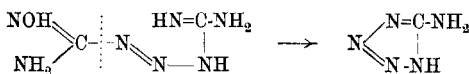
Vorsichtiges Behandeln mit Säuren führt die Gruppe CN in CONH_2 über, und man erhält das *Triazendicarbonsäureamidinamid* (*Aminoiminomethyltriazencarbonsäureamid*),



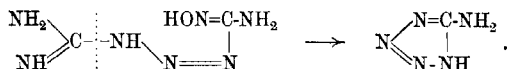
durch Addition von Hydroxylamin in ammoniakalischer Lösung entsteht das *Triazendicarbonsäureamidinamidoxim* (*Aminoiminomethyltriazenaminooxyiminomethyl*),



Durch Erhitzen in wässriger Lösung erhält man daraus Amidotetrazol und einen sehr hygroskopischen Körper, welcher nicht isolirt und näher untersucht werden konnte. Die Bildung des Amidotetrazols kann hier auf zweierlei Art vor sich gehen, entweder:

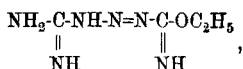


oder

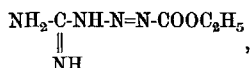


Welche von den beiden Reactionen der Bildung von Amidotetrazol thatsächlich entspricht, könnte nur aus einer genauen Untersuchung des zweiten Zersetzungsproductes ermittelt werden, welche indessen, wie gesagt, leider nicht möglich war. Jedenfalls lag kein Isuret vor, wie man bei der Annahme der ersten Reaktionsgleichung erwarten müsste.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol führt das Diazo-guanidincyanid in bekannter Weise in einen Imidoäther über, den *Triazendicarbonsäureamidinimidoäther* (*Aminoiminomethyltriazencarbonsäureimidoäther*),

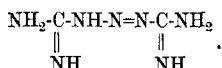


dessen Chlorhydrat durch Behandeln mit Wasser in den Ester, *Triazendicarbonsäureamidinester* (*Aminoiminomethyltriazencarbonsäureester*),



übergeht.

Durch Behandeln mit Ammoniak verwandelt sich der Imidoäther in das Amidin, *Triazendicarbonsäurediamidin* (*Bisaminoiminomethyltriazin*),



Die so dargestellten aliphatischen Diazoamidoverbindungen sind mehr oder weniger gelb gefärbte Körper, die meistens sehr gut krystallisiren. Mit Säuren bilden sie wohlcharakterisirte, meist farblose Salze³⁾, welche sich in Wasser meist ausserordentlich leicht lösen. Indessen ist ihre basische Eigenschaft nicht allzu stark, so dass die wässrigen Lösungen der Salze alle sauer reagiren. Eine Ausnahme bildet das in Wasser schwer lösliche Carbonat des *Triazendicarbonsäurediamidins*, welches alkalisch reagirt. Von den meisten organischen Lösungsmitteln werden unsere Diazoamidoverbindungen nicht aufgenommen, alle dagegen von Wasser, namentlich in der Hitze, doch tritt beim Kochen der wässrigen Lösungen stets Zersetzung ein, meist unter Stickstoffentwicklung.

In alkalischer Lösung zeigen die Verbindungen mit Eisenoxydulsalzen eine mehr oder weniger intensive, rothviolette oder rothbraune Farbenreaction, die an der Luft rasch wieder verschwindet. Im Röhrchen erhitzt, verpuffen sie theils heftig, theils zersetzen sie sich unter stürmischer Gasentwicklung. Die Schmelzpunkte sind deshalb meistens nicht genau anzugeben, zumal der Moment der Zersetzung auch von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig ist.

Von den bis jetzt bekannten aromatischen oder fettaromatischen Diazoamidoverbindungen unterscheiden sich die unseren

³⁾ Die basischen Eigenschaften sind offenbar durch den Amidinrest bedingt.

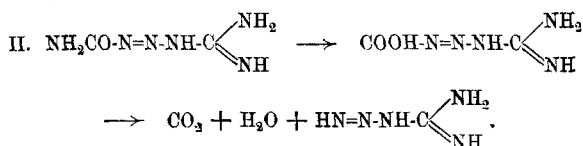
vor allem durch ihre relativ grosse Beständigkeit auch gegen starke Säuren, welche wenigstens in der Kälte nicht spaltend wirken, und durch ihr Verhalten gegen ätzende Alkalien, in welchen sie sämtlich löslich sind.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geben sowohl aromatische wie aliphatische Diazoamidverbindungen zwei Drittel ihres Stickstoffes aus dem Triazenrest gasförmig ab.

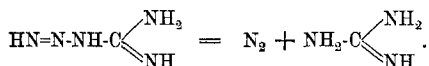
Es ist hier schwer zu entscheiden, ob in der aliphatischen Körperklasse analog dem Vorgange bei den aromatischen Verbindungen primär eine Spaltung der Stickstoffkette eintritt unter Bildung einer Diazoverbindung, zum Beispiel



und dann weiterhin Zerfall dieser Diazoverbindung unter Austritt von Stickstoff. Andererseits wäre es möglich, dass der Zerfall auf einer vorhergehenden Abspaltung des einen Kohlenstoffatoms beruht, so dass ein Complex HN=N-NH- übrig bleibt, zum Beispiel

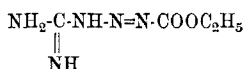


Ein solcher Körper würde aber unter allen Umständen Stickstoff verlieren müssen und in Guanidin übergehen,

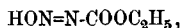


Ein sicherer Beweis für das intermediäre Auftreten einer Diazoverbindung war nicht zu erbringen. Eine in Zersetzung begriffene Lösung des *Triazendicarbonsäureamidinamids* kuppelt nicht mit Amidonaphtolsulfosäure.

Wenn der Ester



bei der Spaltung intermediär eine Diazoverbindung bildet, so wäre zu erwarten



das heisst, ein Körper, der entweder Nitrosourethan wäre, oder doch in nächster Beziehung dazu stünde. Es sollte sich also nach den Erfahrungen beim Nitrosourethan⁴⁾ aus zwei Molekülen dieser Verbindung in saurer Lösung ein Molekül C_2H_4 bilden. Thatsächlich entsteht auch etwas Aethylen bei der sauren Spaltung obiger Verbindung, aber viel weniger, als zu erwarten wäre. Andererseits werden aromatische Diazoamidoverbindungen von Alkalien nicht gespalten; die hier beschriebenen, besonders das *Triazendicarbonsäureamidinamid*, dagegen sehr leicht.

Amide mit der auch in diesem Körper enthaltenen Gruppe $\text{NH}_2\text{-CO-N=N-}$ werden von Alkalien äusserst leicht zu Carbonsäuren verseift⁵⁾, die dann weiter sehr leicht unter Abspaltung von Kohlensäure und Stickstoff zerfallen. Bei der Spaltung mit Alkali wenigstens ist daher wohl ein Reactionsverlauf nach Gleichung II anzunehmen.

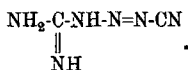
Durch Reduction erhält man aus den aliphatischen Diazoamidoverbindungen Hydrazinabkömmlinge, in einem Falle wurde das Entstehen eines Triazan-(Prozan-)derivates bewiesen. Näheres darüber in der folgenden Abhandlung.

Experimenteller Theil.

Diazoguanidincyanid

(*Triazendicarbonsäureamidinnitril*)

(*Aminoiminomethylcyantriazen*),



Eine nach der Vorschrift von Thiele⁶⁾ dargestellte Lösung von Diazoguanidinnitrat wird unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Cyankalium in wässriger Lösung versetzt.

⁴⁾ Diese Annalen **288**, 307.

⁵⁾ Diese Annalen **271**, 129; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 2599.

⁶⁾ Diese Annalen **270**, 46.

Sofort scheidet sich das unlösliche Cyanid als gelblicher Niederschlag aus. Die Ausbeute beträgt nur etwa 40—45 pC. der Theorie, da der übrige Theil des Diazoguanidins in Amidotetrazol übergeht. Ist die Lösung zu concentrirt, so fällt es mit dem Cyanid aus, und man muss dieses daher sorgfältig mit warmem Wasser waschen, bis es vollständig von der Verunreinigung befreit ist.

Durch Umkrystallisiren aus circa 100 Theilen kochenden Wassers unter Zusatz von Thierkohle wird das Cyanid in feinen, hellgelben Nadelchen erhalten, die sich über 200° bräunen und bei höherer Temperatur unter vollständiger Zersetzung unscharf schmelzen.

- I. 0,1963 g gaben 0,1531 CO₂ und 0,0700 H₂O.
 0,0808 g „ 56,4 cem Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.
 II. 0,2709 g „ 0,2107 CO₂ „ 0,0913 H₂O.
 0,0872 g „ 60,75 cem Stickgas bei 21° und 717 mm Druck.
 III. 0,2038 g „ 0,1613 CO₂ und 0,0718 H₂O.

	Berechnet für C ₂ H ₄ N ₆	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	21,43	21,26	21,21	21,54
H	3,57	3,92	3,74	3,87
N	75,00	74,86	74,80	—

Das Diazoguanidincyanid ist in Aether, Alkohol und allen organischen Lösungsmitteln nicht oder sehr schwer löslich. Auch in kaltem Wasser ist es so gut wie gar nicht löslich, dagegen löst es sich in Alkalien und Säuren. Beim längeren Kochen in wässriger Lösung geht es unter Bildung von Blausäure in Amidotetrazol über. In alkalischer Lösung giebt es mit Eisenvitriol eine für alle Triazenabkömmlinge charakteristische, intensive rothviolette Farbenreaction, die an der Luft rasch wieder verschwindet. Kohlensäure fällt das Cyanid aus der alkalischen Lösung unverändert wieder aus (gefunden 74,94 pC. N, berechnet 75,00).

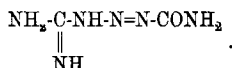
Nitrat, C₂H₄N₆.NO₃H. Löst man 1 g des Cyanids in 40 cem Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,4, welche mit 60 cem Wasser verdünnt sind, unter ganz vorsichtigem Erwärmen in

einem auf 60—70° erhitzten Wasserbade auf, so scheidet sich beim Erkalten das Nitrat in weissen Kryställchen aus. Es lässt sich aus Salpetersäure, welche im Verhältnisse 1 : 3 mit Wasser verdünnt ist, umkrystallisiren. Es schmilzt bei 123°, bei raschem Erhitzen viel höher.

- I. 0,1235 g gaben 60,8 ccm Stickgas bei 11° und 723 mm Druck.
 II. 0,1981 g „ 100,6 ccm Stickgas „ 16° „ 720 mm Druck.
 0,3910 g „ 0,1952 CO₂ und 0,1071 H₂O.

	Berechnet für C ₂ H ₄ N ₆ .NO ₃ H	Gefunden	
		I.	II.
C	13,71	—	13,62
H	2,86	—	3,04
N	56,00	55,80	56,04

Triazendicarbonsäureamidinamid
 (Aminoiminomethyltriazencarbonsäureamid),



Chlorhydrat, C₂H₆N₆O.HCl. 5 g Diazoguanidincyanid wurden in 100 ccm Salzsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, unter ganz vorsichtigem Erwärmen bei 60—70° im Wasserbade gelöst, wobei keine oder nur ganz schwache Gasentwicklung stattfinden darf. Sobald das Cyanid gelöst ist, kühlt man schnell ab, wobei sich das Chlorhydrat der neuen Base als weisses Krystallpulver ausscheidet. Man saugt ab und wäscht mit verdünnter Salzsäure oder Alkohol, da das Salz in reinem Wasser zu leicht löslich ist. Es lässt sich aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und verpufft ohne zu schmelzen bei 139°, ⁷⁾ bei längerem Erhitzen explodirt es schon bei 100—110°.

- I. 0,0693 g gaben 32,2 ccm Stickgas bei 20° und 721 mm Druck.
 0,1890 g „ 0,1621 AgCl.
 II. 0,3248 g „ 0,1700 CO₂ und 0,1307 H₂O.
 0,3022 g „ 0,2604 AgCl.

⁷⁾ Einmal erfolgte die Verpuffung auch durch Reibung am Thonteller; es ist daher einige Vorsicht rathsam.

	Berechnet für $C_2H_6N_6O.HCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	14,41	—	14,27
H	4,20	—	4,46
N	50,45	50,36	—
Cl	21,32	21,21	21,32

Freie Base, $C_2H_6N_6O + H_2O$. Löst man das Chlorhydrat unter vorsichtigem Erwärmen in 15 Theilen Wasser und versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, so scheidet sich die freie Base als gelber, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag aus. Sie lässt sich aus 20 Theilen heissem Wasser in schönen, gelben Nadeln erhalten. Bei 139^0 verpufft der Körper ohne zu schmelzen. Es war nicht möglich, eine directe Bestimmung des Krystallwassers vorzunehmen, da sich die Substanz bei dem Versuche, sie im Toluolbade bei 95^0 zur Gewichtsconstanz zu trocknen, mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzte, während sie im Vacuum kein Wasser verlor.

- I. 0,3375 g gaben 0,2023 CO_2 und 0,1678 H_2O .
 0,1043 g „ 52,6 ccm Stickgas bei 13^0 und 725 mm Druck.
 II. 0,1984 g „ 0,1179 CO_2 und 0,0908 H_2O .
 0,0975 g „ 51,6 ccm Stickgas bei $21,5^0$ und 718 mm Druck.

	Berechnet für $C_2H_6N_6O + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
C	16,22	16,35	16,20
H	5,41	5,52	5,08
N	56,76	56,81	56,69

Die Verbindung löst sich leicht mit hellgelber Farbe in Alkalien, diese Lösung zeigt die rothe Färbung der aliphatischen Diazoamidokörper mit Eisenoxydul und Alkali besonders intensiv. Die Reaction hat äusserlich grosse Aehnlichkeit mit der analogen Reaction des Nitrosoguanidins⁸⁾, doch wird sie — im Gegensatze zu dieser — durch den Luftsauerstoff sehr schnell zerstört.

Versetzt man die wässrige Lösung der freien Base oder des Chlorhydrates mit ammoniakalischer Kupferoxydulsalzlösung, so bildet sich eine schwarzbraune, in dünner Schicht wie Eisen-

⁸⁾ Diese Annalen **273**, 135.

oxydhydrat aussehende, schwerlösliche Kupferverbindung, welche zum Abscheiden des Körpers aus verdünnten Lösungen gute Dienste leistete. Auch mit Kupferoxydsalzen entsteht eine Fällung; diese ist aber in überschüssigem Ammoniak leichter löslich, so dass eine so erhaltene Lösung mit Oxydulsalz noch einen starken Niederschlag giebt.

Verbindung mit Silbernitrat, $C_2H_6N_6O + AgNO_3$. Versetzt man eine Lösung von 1 g der Base in 100 ccm lauwarmem Wasser mit einer Lösung von überschüssigem Silbernitrat, so wird die gelbe Flüssigkeit viel heller und sauer, und nach kurzer Zeit scheidet sich die Silberverbindung in weissen Flocken aus, welche in kaltem Wasser sehr schwer, etwas leichter in heissem löslich sind. Warme verdünnte Salpetersäure löst die Substanz unter Zersetzung. Der Körper ist sehr hygroskopisch und muss zur Analyse lange im Exsiccator getrocknet werden.

0,4762 g gaben 0,1405 CO_2 und 0,0902 H_2O .

0,1381 g „ 39,7 ccm Stickgas bei 8° und 720 mm Druck.

0,3654 g „ 0,1313 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_6N_6O + AgNO_3$	
C	8,00	8,04
H	2,00	2,10
N	32,67	32,88
Ag	36,00	35,93

Nitrat, $C_2H_6N_6O.NO_3H$. 1 g der Base wird in 20 ccm Salpetersäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, unter vorsichtigem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Nitrat in schönen, glänzenden Krystallnadeln aus. Es verpufft bei 136° ohne zu schmelzen.

0,1001 g gaben 45,3 ccm Stickgas bei 12° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2N_6H_6O.HNO_3$	
N	50,77	51,06

Spaltung des Triazendicarbonsäureamidinamids. Kocht man das Chlorhydrat mit Wasser, so entwickelt sich reichlich

Stickstoff, doch ist die Zersetzung nicht ganz vollständig (gefunden 15,55 pC., berechnet für zwei Atome 16,82 pC.) und in der Flüssigkeit ist noch etwas unveränderte Substanz nachweisbar. Kocht man dagegen mit Säuren oder Alkalien, so wird die Zersetzung vollständig.

0,1854 g Chlorhydrat gaben, mit verdünnter Salzsäure gekocht, 28,4 ccm Stickgas bei 16,2° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_6N_6O.HCl$	
2N	16,82	16,87

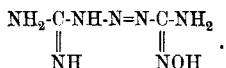
I. 0,1419 g freie Base gaben, mit Salzsäure gekocht, 24,8 ccm Stickgas bei 13° und 712 mm Druck.

II. 0,2218 g freie Base gaben, mit Natronlauge gekocht, 37,2 ccm Stickgas bei 11° und 728 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_2H_6N_6O + H_2O$	I.	II.
2N	18,91	19,33	19,14

Zur Untersuchung der anderen beim Kochen entstehenden Zersetzungsproducte wurden 2 g der Base mit 25 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 10) längere Zeit zum Kochen erhitzt, wobei Stickstoff und Kohlensäure entwich. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde am Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die hinterbleibende weisse Krystallmasse ist zum Theil in Alkohol löslich; der unlösliche Rückstand erwies sich als Chlorammonium. Der in Alkohol gelöste Bestandtheil ist Guanidinchlorhydrat. Zur Identificirung wurde das in langen, gelben Nadeln krystallisirende Golddoppelsalz dargestellt. Mit Ammoniumnitrat entsteht das schwerlösliche, bei 214° schmelzende Guanidinnitrat, welches eine sehr charakteristische Krystallform zeigt und in das ebenfalls nicht zu verkennende Nitroguanidin übergeführt werden konnte. Die Spaltung erfolgt daher glatt in Guanidin, Stickstoff, Kohlensäure und Ammoniak.

Triazendicarbonsäureamidinamidoxim
(Aminoiminomethyltriazenaminooxyiminomethyl),



1 g Diazoguanidincyanid und 2 g salzsaures Hydroxylamin werden mit soviel Ammoniak übergossen, dass die Masse deutlich danach riecht. Nach 12 Stunden ist eine gelbe Krystallmasse des Amidoxims gebildet, welche nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol bei 144° schmilzt (Zersetzung). Es ist nicht vortheilhaft, die Substanz umzukrystallisiren, da sie sich sehr leicht zersetzt. Alle auch durch ganz vorsichtiges Erwärmen umkrystallisirten Präparate oder solche, bei deren Darstellung unter gelindem Erhitzen operirt wurde, ergaben falsche Resultate, während bei der Analyse des unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln dargestellten Rohproductes befriedigende Zahlen erzielt wurden.

0,2096 g gaben 0,1269 CO₂ und 0,0943 H₂O.

0,1242 g „ 74,2 ccm Stickgas bei 12° und 721 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂ H ₇ N ₇ O	
C	16,55	16,51
H	4,82	4,99
N	67,58	67,22

Mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung zeigt das Amidoxim eine mehr rothbraune Farbenreaction.

Das Amidoxim ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Kocht man die Lösung längere Zeit, so erhält man durch Eindampfen schöne Blätter, die leicht als Amidotetrazol zu charakterisiren waren, und daneben ein gelbliches, sehr hygroscopisches und leicht lösliches Zersetzungsproduct, welches nicht näher untersucht werden konnte.

Das Amidoxim ist eine zweisäurige Base.

Nitrat, C₂H₇N₇O.2 NO₃H. 1 g Amidoxim wird unter vorsichtigem Erwärmen in 20 ccm Wasser gelöst. Auf Zusatz von 4—6 ccm concentrirter Salpetersäure zur abgekühlten Lösung fällt

das Nitrat als weisser, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwerer löslicher Niederschlag aus, der mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) ausgewaschen wird. Schmelzpunkt circa 80° unter Verpuffung und vorhergehender Braunfärbung.

0,1030 g gaben 44,1 ccm Stickgas bei 19° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_7N_7O \cdot 2NO_3H$	
N	46,49	46,24

Chlorhydrat, $C_2H_7N_7O \cdot 2HCl$. Wird unter Verwendung von 20 ccm rauchender Salzsäure erhalten, wie das Nitrat. Weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser leicht löslich ist und sich aus wenig verdünnter Salzsäure umkrystallisiren lässt. Schmelzp. 163°.

I. 0,1919 g gaben 0,2491 AgCl.

II. 0,1904 g „ 0,2494 AgCl.

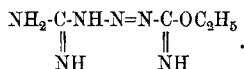
	Berechnet für	Gefunden	
	$C_2H_7N_7O \cdot 2HCl$	I.	II.
Cl	32,56	32,33	32,62

Sulfat, $C_2H_7N_7O \cdot H_2SO_4$. Wird dargestellt wie das Nitrat unter Verwendung von 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1). Weisser Niederschlag vom Schmelzp. 179°. Wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser ist das Sulfat geeignet, das leicht lösliche Amidoxim aus Mutterlaugen zu isoliren, indem man die Laugen mit Schwefelsäure versetzt und aus dem Niederschlage die Base mit Ammoniak abscheidet.

0,2220 g gaben 0,2110 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_7N_7O \cdot H_2SO_4$	
H ₂ SO ₄	40,33	39,97

Triazendicarbonsäureamidininimidoäther
(*Aminoiminomethyltriazencarbonsäureimidoäther*),



Bichlorhydrat, $C_4H_{10}N_6O \cdot 2HCl$. 5 g sehr fein gepulvertes und scharf getrocknetes Diazoguanidincyanid werden mit abso-

lutem Aether und 10 g absolutem Alkohol übergossen. Man sättigt das Gemisch unter Kühlung und sorgfältigem Fernhalten jeder Spur Feuchtigkeit mit ganz trockenem Salzsäuregas und lässt stehen, bis sich das Cyanid in eine vollkommen weisse, voluminöse Masse verwandelt hat, die sich mit gelber Farbe klar in Wasser löst. Man saugt ab, wäscht mit trockenem Aether und bringt sofort in den Exsiccator über Natronkalk. An der Luft zieht die Substanz Feuchtigkeit an und geht unter Gelbfärbung in den Ester über. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzp. 107—110°.

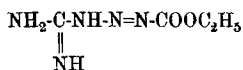
Im Exsiccator über Natronkalk verliert das Salz langsam, aber beständig Salzsäure, ohne selbst nach Wochen gewichtsconstant zu werden. Es wurde daher zur Analyse nur über Chlorcalcium getrocknet und dann ganz kurze Zeit in den evacuirten Exsiccator gebracht.

0,1135 g gaben 36,8 ccm Stickgas bei 13,5° und 720 mm Druck.

0,2175 g „ 0,2655 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_{12}N_6O \cdot 2HCl$	
N	36,36	36,37
Cl	30,73	30,41

Triazendicarbonsäureamidindäthylester
(*Aminoiminomethyltriazencarbonsäureester*),



Das Chlorhydrat des Imidoäthers wird unter vorsichtigem Erwärmen in möglichst wenig Wasser gelöst und nach dem Erkalten mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt, wobei sich der Ester in gelben Krystallwäzchen ausscheidet, die mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus wenig warmem Wasser umkrystallisirt bei 162° schmelzen. Da der Ester in Wasser verhältnissmässig leicht löslich ist, so empfiehlt es sich, die Mutterlaugen zum Verdunsten an der Luft in flachen Schalen stehen zu lassen; die Substanz scheidet sich dann noch in schön ausgebildeten Krystallen aus; oder

man sättigt die Mutterlaugen mit Ammoniumsulfat, schüttelt mit Aceton aus und destillirt unter vermindertem Druck ab. Der Rückstand wird nochmals mit wasserfreiem Aceton aufgenommen und filtrirt, wobei anorganische Verunreinigungen zurückbleiben. Durch Eindunsten des Filtrates im Vacuum-exsiccator erhält man dann die Substanz rein.

0,2069 g gaben 0,2269 CO₂ und 0,1073 H₂O.

0,1079 g „ 42 ccm Stickgas bei 9,5° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂	
C	30,19	29,90
H	5,66	5,76
N	44,03	44,10

Löst man den Ester unter schwachem Erwärmen in wässrigem Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten Triazendicarbonsäureamidinamid aus. Dasselbe wurde durch seine Eigenschaft, bei 139° zu verpuffen, sowie durch eine Stickstoffbestimmung identificirt.

0,0920 g gaben 47 ccm Stickgas bei 12,5° und 708 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂ H ₈ N ₆ O ₂	
N	56,76	56,30

Zersetzung des Esters mit Säuren oder Alkalien. Wie das Amid liefert der Ester, mit Säuren oder Alkalien gekocht, zwei Atome Stickstoff, dem bei der sauren Zersetzung noch etwas, aber niemals $\frac{1}{2}$ Molekül Aethylen beigemischt ist.

I. 0,2301 g gaben, mit Säure gekocht, 38,4 ccm Gas bei 12° und 700 mm Druck. Bromwasser absorbirte daraus 1,8 ccm Aethylen, sodass 36,6 ccm Stickgas verblieben.

II. 0,2557 g gaben, mit Natronlauge gekocht, 40,5 ccm Stickgas bei 11° und 700 mm Druck. Das Gas gab an Brom nichts ab.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂	I. II.
2 N	17,61	17,37 17,38

Chlorhydrat, C₂H₉N₅O₂.HCl + H₂O. Es wird in Form schöner, in Wasser sehr löslicher Krystalle erhalten, wenn man eine Lösung des Esters in verdünnter Salzsäure im Exsiccator

verdunstet. Aus Salzsäure (1 : 1) lässt es sich umkrystallisiren. Die Substanz beginnt bei 80° unter theilweisem Zusammensintern Krystallwasser zu verlieren und schmilzt unter Zersetzung bei 155°. Eine directe Krystallwasserbestimmung liess sich nicht ausführen.

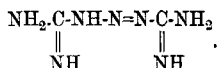
0,1957 g gaben 0,1617 CO₂ und 0,1042 H₂O.

0,2086 g „ 0,1401 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₄ H ₉ N ₅ O ₂ ·HCl + H ₂ O	
C	22,48	22,54
H	5,62	5,90
Cl	16,62	16,73

Gegen ammoniakalische Kupferoxydulsalzlösung verhält sich der Ester ebenso wie das Amid, nur ist die Kupferverbindung etwas heller und röthlicher gefärbt.

Triazendicarbonsäurediamidin (Bisaminoiminomethyltriazen),



Carbonat, (C₂H₇N₇)₂H₂CO₃ + 1½ H₂O. Trägt man 1 g salzsauren Imidoäther in 5 ccm absolut alkoholisches Ammoniak ein, so findet unter stürmischer Reaction die Bildung des Triazendicarbonsäurediamidins statt. Die freie Base ist schwer rein zu erhalten; um sie von Chlorammonium zu trennen, wird das Reactionsproduct abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst. Versetzt man diese wässrige Lösung mit Natriumcarbonat, so fällt das schwerlösliche Carbonat als hellgelber Niederschlag aus. Derselbe wird mit Wasser gut ausgewaschen und kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden. In Folge der Schwerlöslichkeit des Carbonats muss indessen, wenn wenig Lösungsmittel angewendet wird, so lange erhitzt werden, dass starke Zersetzung eintritt. Andererseits findet, wenn viel Wasser zur Lösung verwendet wird, die Abscheidung der Substanz beim Abkühlen nur unvollkommen statt. Das Carbonat beginnt bei 150° sich dunkelgelb zu färben und schmilzt bei 165°.

- I. 0,1869 g gaben 0,1182 CO₂ und 0,0901 H₂O.
 0,1112 g „ 56,6 ccm Stickgas bei 13° und 706 mm Druck.
 II. 0,2225 g „ 0,1403 CO₂ und 0,1124 H₂O.
 0,1099 g „ 56 ccm Stickgas bei 12° und 715 mm Druck.

	Berechnet für C ₅ H ₁₀ N ₁₄ O ₃ + 1½ H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	17,29	17,18	17,19
H	5,47	5,35	5,65
N	56,48	56,62	56,85

Eine directe Bestimmung des Krystallwassergehaltes war auch hier nicht möglich, da beim Trocknen im Toluolbade keine Gewichtsconstanz eintrat und die Substanz mehr als die berechnete Menge an Gewicht verlor.

II. Ueber Derivate des Triazans (Prozans); von *Denselben*.

Theoretischer Theil.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Diazoamidoverbindungen (Triazenderivate) der Fettreihe waren uns von besonderem Interesse deswegen, weil ihre im Vergleich mit den aromatischen Verbindungen grössere Beständigkeit es möglich erscheinen liess, dass man von ihnen zu Triazanderivaten¹⁾ gelange. Es gelingt auch thatsächlich, das Triazendicarbonsäurecamidinamid und den Triazendicarbonsäureamidinester ohne besondere Schwierigkeit in Triazane umzuwandeln. Beim Behandeln mit Bisulfidlösung addiren beide Körper leicht H₂SO₃, indem schön krystallisirende Sulfosäuren entstehen.

Die Addition der schwefligen Säure an das Amid könnte entweder an den Guanidinrest erfolgen, z. B.:

¹⁾ Ueber die Nomenclatur vergl. die vorhergehende Abhandlung Seite 65.