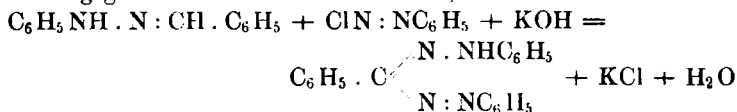


76. Edgar Wedekind: Ueber das Verhalten aromatischer Diazochloride gegen Benzalamidoguanidin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 13. Februar.)

Dass das tertiäre Wasserstoffatom im Benzaldehydphenylhydrazon gegen den Benzolazorest ersetzbar ist, geht aus dem Verhalten des ersteren gegen Diazobenzolchlorid hervor, wobei nach der Gleichung:

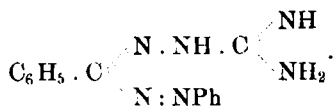


Formazylbenzol¹⁾ entsteht.

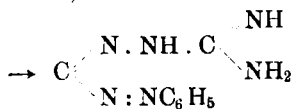
Da diese Reaction sich aber nur bei Gegenwart des die Salzsäure bindenden Alkalis vollzieht, so war es von Interesse, zu erfahren, ob unter Umständen bei Anwesenheit eines stärker basischen Radicals, als der Phenylhydrazonrest es ist, die Loslösung des Wasserstoffatoms auch ohne Alkali erfolgt und damit eine neue directe Fällungsreaction der Diazochloride sich ergibt.

In Gemeinschaft mit Herrn J. Arnal habe ich nun festgestellt, dass letzteres der Fall ist, wenn man das Phenylhydrazin-Radical durch den Rest des Amidoguanidins ersetzt, welcher sich nach den Untersuchungen von J. Thiele²⁾ Ketonen und Aldehyden gegenüber, wie Phenylhydrazin verhält.

Bringt man nämlich eine wässrige Diazolösung unter guter Kühlung mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzalamidoguanidin zusammen, so fällt ohne weiteres das erwartete Reactionsproduct³⁾ aus. Derselben ist auf Grund seiner Bildung und der Analyse die folgende Constitutionsformel zuzuschreiben:



Um diese Verbindung und ihre Analogen kurz bezeichnen zu können und um die gleichzeitige Gegenwart eines Azorestes und des Guanidinradicals anzudeuten, wird für das Radical



die Bezeichnung »Guanazyl« vorgeschlagen, wonach die eben erwähnte Verbindung Guanazylbenzol heissen würde.

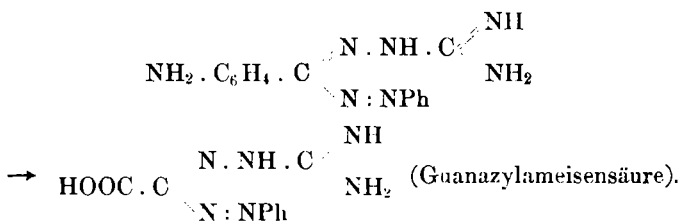
¹⁾ Diese Berichte **27**, 1690.

²⁾ Ann. d. Chem. **270**.

³⁾ Zusatz von Alkali wirkt sogar störend.

Dasselbe zeichnet sich, wie seine bisher dargestellten Derivate, aus durch seine schöne orangerothe bis gelbe Farbe, durch seine relativ grosse Beständigkeit und durch die charakteristischen Farbenreactionen, die beim Lösen in conc. Schwefelsäure auftreten und durch welche man selbst Spuren der betreffenden Körper erkennen kann. Der Eintritt von Substituenten in einen der beiden Benzolkerne scheint auf den Gang der Reaction keinen wesentlichen Einfluss zu haben, wenigstens kann man Nitrogruppen¹⁾ nach Belieben einführen. Bei der Beständigkeit der zu Grunde liegenden Substanz können letztere leicht zu Amidgruppen reducirt werden, und diese²⁾ lassen sich wiederum diazotiren und mit anderen aromatischen Körpern zu complicirten Azoverbindungen kuppeln.

Auch gegen oxydirende Mittel, wie Permanganat, zeigen die Guanazylkörper eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit, bringt man aber einen Benzolkern durch Einführung einer Amidogruppe in einen labilen, der Oxydation leicht zugänglichen Zustand³⁾, so wird Permanganat schnell entfärbt, ein Vorgang, welcher die vollkommene Verbrennung eines Benzolkerns und damit wohl die Bildung der zugehörigen Carbonsäuren zur Folge hat:



Die Guanazylverbindungen besitzen keine oder nur noch geringe basische Eigenschaften, da sie auch mit starken Säuren keine Salze mehr bilden, wohl aber von letzteren etwas in Lösung gehalten werden und daher auf Zusatz von Soda erst vollkommen ausfallen.

Salpetrige Säure wirkt nicht, wie bei den Formazylverbindungen, unter Bildung von Tetrazoliumbasen bereits in der Kälte ein, erst in

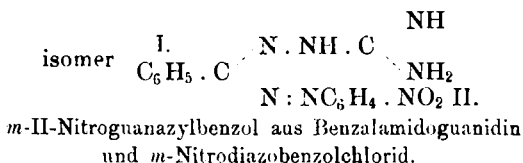
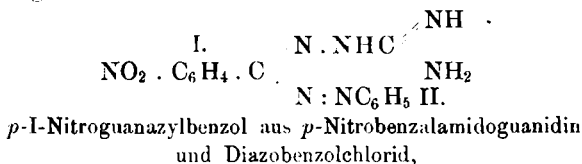
¹⁾ NO₂ im Verein mit COOH und SO₃H gehört nach unseren bisherigen Erfahrungen bei Stickstoffverkettungen bezw. -Ringschliessungen zu denjenigen Substituenten, welche am meisten reactionshemmender Natur sind; sie sind ja auch diejenigen, welche im Benzolkern einen neu eintretenden Substituenten nach der *m*-Stellung dirigiren.

²⁾ Dies ist bemerkenswerth, weil bei den analog gebauten Formazylverbindungen bisher vergeblich versucht wurde, auf diesem Wege diazotirbare Amidoderivate zu erzeugen, da das den letzteren zu Grunde liegende Radical an sich durch reducirende Agentien leicht verändert wird.

³⁾ Nach den bei den Tetrazoliumverbindungen gewonnenen Erfahrungen sind hierzu die Substituenten OH, NH₂ und SO₃H besonders befähigt.

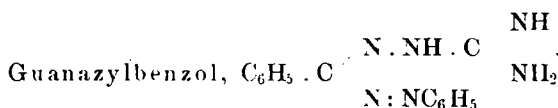
der Wärme tritt, wie dies auch die Wirkungsweise der conc. Salpetersäure ist. eine eigentümliche Reaction ein, über welche besonders berichtet werden soll.

Auch auf substituirte Benzalamidoguanidine wirken Diazochloride ein, z. B. auf das zu diesem Zweck dargestellte *p*-Nitrobenzalamidoguanidin, ein ähnlich dem *p*-Nitrobenzalphenylhydrazon prächtig roth gefärbter Körper. Um auszudrücken, in welchem der beiden Benzolkerne sich ein Substituent befindet, wurde der ursprünglich im Benzaldehyd befindliche Kern mit I. bezeichnet und der später mit dem Azorest eingeführte mit II., z. B.:



Dass die besprochene Reaction nicht auf die Benzalverbindung des Amidoguanidins beschränkt ist, geht daraus hervor, dass das Product aus Brenztraubensäure und Amidoguanidin ebenfalls mit Diazobenzolchlorid reagirt, wobei wahrscheinlich Guanazylmethan entsteht.

Im Folgenden seien die eben erwähnten Versuche kurz beschrieben:



10 g Benzalamidoguanidin werden in möglichst wenig Alkohol, 75–80 ccm, verdünnt mit 50–75 ccm Wasser, gelöst und auf -10° abgekühlt. Dazu giebt man vorsichtig unter Umschütteln, zuerst tropfenweise, später schneller, eine wässrige Diazobenzolchloridlösung, die aus 5.5 g Anilin, 16 g conc. Salzsäure (33.8 proc.), 100 g Wasser und 12 g Natriumnitritlösung (1 : 2) bereitet ist. Es bildet sich nach kurzer Zeit ein röthlich-brauner Niederschlag, der schnell abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Thonplatten getrocknet wird. Rohausbeute: 10 g. Aus dem Filtrat lässt sich durch Fällen mit Natriumcarbonat noch ein weiterer Antheil des Reactionsproductes gewinnen. Das zuerst gewonnene Product wird gereinigt durch Lösen in verdünntem Alkohol und Fällen mit Natriumcarbonat und darauffolgendes

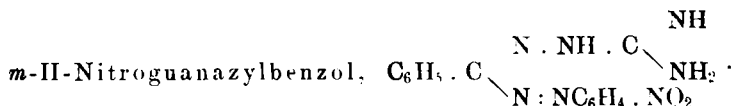
Lösen in Chloroform unter Zusatz von etwas Alkohol und durch Fällen mit Ligroïn. Nach viermaligem Umkrystallisiren stellt der Körper prächtig orangegelbe, flimmernde Prismen dar vom Schmelzpunkt 199°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}N_6$.

Procente: C 63.15, H 5.26, N 31.57.

Gef. » » 63.19, » 5.47, » 31.53.

Löslich in kaltem Eisessig und Aceton, in warmem Chloroform, Alkohol und Benzol, unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser. Unlöslich in Alkalien und Ammoniak und beständig gegen diese Agentien, auch in der Wärme. Permanganat in saurer Lösung wird erst nach längerem Stehen entfärbt. In ätherischer Lösung entsteht mit gasförmiger Salzsäure kein Niederschlag. Conc. Schwefelsäure löst selbst Spuren der Substanz im ersten Augenblicke mit rother Farbe, die nach dem Umschütteln in Violet umschlägt, nach dem Erwärmen erst dunkel, mitunter olivgrün, dann hellroth und schliesslich schmutziggelblich-braun wird; auf Zusatz von Wasser verschwinden die Färbungen.



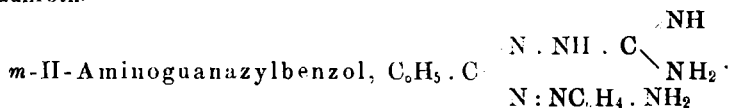
12 g Benzalamidoguanidin, wie oben in verdünntem Alkohol gelöst, wurden mit einer wässrigen Diazolösung aus 10.5 g *m*-Nitranilin, 26.2 g conc. Salzsäure, 42 ccm Wasser. 11.6 g Natriumnitritlösung (1:2) in Eiskälte zusammengebracht. Die sofort entstehende compacte Masse wurde in verdünntem Alkohol gelöst, mit Soda gefällt und aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt Roth-orange gefärbte Nadeln vom Schmp. 206°. Das Filtrat liefert mit Soda noch eine beträchtliche Menge Reactionsproduct, dessen Schmelzpunkt trotz häufigen Umkrystallisirens nicht über 196° stieg, und in dem nur ein Stickstoffgehalt von 28.51 pCt. gefunden wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_7O_2$.

Procente: N 31.51.

Gef. » » 31.48.

Lösung in concentrirter Schwefelsäure roth, beim Erwärmen braunroth.



6.6 g Zinnchlorür werden in 13.2 g conc. Salzsäure gelöst. In diese Lösung werden 3 g *m*-Nitroguanazylobenzol, sehr fein zerrieben, in kleinen Portionen eingetragen; man lässt unter zeitweisem Umrühren und unter event. Zugabe von etwas Zinnchlorür stehen, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Dann wird alkalisch gemacht,

ausgeäthert, über Aetzkali getrocknet, und die nach einigem Stehen ausgeschiedene bräunlich-rothe Masse umkrystallisirt durch Lösen in Chloroform-Alkohol und Fällen mit Ligroïn. Aus dem ätherischen Filtrate wurde noch eine kleine Menge durch Abdestilliren gewonnen, die aus Alkohol und Wasser krystallisirte.

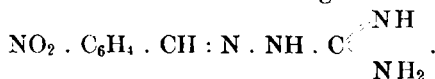
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_4$.

Procente: N 34.87.

Gef. » 34.70.

Feine, braungelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 193° . Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellrother Farbe. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol auf vorsichtigen Zusatz von Aether in farblosen, federförmig angeordneten Nadeln. Versetzt man eine wässrige Lösung des letzteren in der Eiskälte mit etwas Nitrit-Lösung und bringt dazu eine mit Natriumacetat versetzte Lösung von naphthionsaurem Natron, so entsteht sofort ein dunkelrother Niederschlag, der Wolle und Seide ohne weiteres tiefroth anfärbt und mit Säuren den freien, violett-schwarzen Azofarbstoff liefert.

p-Nitrobenzalamidoguanidin,



10 g Amidoguanidinnitrat in wenig Wasser gelöst, werden mit 11 g *p*-Nitrobenzaldehyd, gelöst in möglichst wenig warmem Alkohol, zusammengebracht, und zu diesem Gemisch schnell concentrirte Kalilauge hinzugegeben, worauf sofort ein dunkelrother Niederschlag entsteht, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

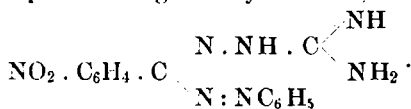
Analyse: Ber. für $C_8H_9N_5O_2$.

Procente: N 33.81.

Gef. » 34.07.

Mennigrothe, reflectirende Prismen, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe lösen, die beim Erwärmen in Orangeroth umschlägt. Säuren bilden in Wasser lösliche, farblose Salze. Schmelzpunkt 206° .

p-1-Nitroguanazylbenzol,



4.5 g *p*-Nitrobenzalamidoguanidin werden in so viel Alkohol gelöst, dass es in der Kälte nicht ausfällt, dazu giebt man erst tropfenweise, dann schneller bei einer Temperatur von -5° eine aus 2.02 g Anilin, 6.06 g concentrirte Salzsäure, 40 ccm Wasser und 4.4 g Natriumnitrit-Lösung bereitete Diazobenzolchlorid-Lösung. Es entsteht sofort ein compacter, brauner Niederschlag, der in verdünntem Alkohol

gelöst, mit Soda gefällt, und aus Chloroform-Alkohol und Ligroin umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}N_7O_2$.

Procente: N 31.51.

Gef. » » 31.25.

Braungelbes Pulver vom Schmelzpunkt 209° , das sich in concentrirter Schwefelsäure zuerst mit gelber, dann bräunlich-gelber, vorübergehend blauer und schliesslich violet-rother, beim Erwärmen rother bis gelber Farbe löst.

Aus dem nach der Darstellung des Körpers erhaltenen Filtrat fällt Natriumcarbonat eine neue Portion, die in ähnlicher Weise gereinigt wird.

Das *p*-I-Nitroguanazylbenzol lässt sich mit Zinn und Salzsäure in analoger Weise reduciren, wie das oben beschriebene *m*-II-Nitroguanazylbenzol. Die erhaltene Aminobase entfärbt in salpetersaurer Lösung Permanganat und liefert so ein in Aether lösliches Oxydationsproduct.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass *p*-Nitrobenzalamidoguanidin auch mit *m*-Nitrodiazobenzolchlorid reagirt und ein noch nicht analysirtes Di-*p*-, *m*-, I-, II-Nitroguanazylbenzol liefert, das 8 Atome Stickstoff enthält.

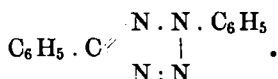
Die Untersuchungen über Guanazylverbindungen sollen fortgesetzt werden.

77. Edgar Wedekind: Ueber eine neue Synthese phenylirter Tetrazolabkömmlinge.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 13. Februar.)

Salpetrige Säure wirkt auf das in vorstehender Arbeit geschilderte Guanazylbenzol erst in der Wärme ein und zwar unter Bildung eines farblosen, in Wasser unlöslichen Körpers von geringerem Stickstoffgehalt und niedrigerem Schmelzpunkt, als das Ausgangsmaterial; derselbe ist, wie Analysen und sonstige Beobachtungen gelehrt haben, identisch [mit dem von mir aus *p*-Monoxytriphenyltetrazoliumchlorid kürzlich durch Abbau erhaltenen Diphenyltetrazol¹⁾]



¹⁾ Wedekind, Diese Berichte 29, 1846 ff.