

0.1758 g Subst.: 18.6 ccm N (15°, 714 mm).

$C_{12}H_{16}O_3N_2$. Ber. N 11.86. Gef. N 11.63.

Löslichkeit überall bedeutend. Mit Eisenchlorid Rottfärbung.

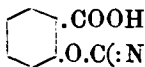
Acethydroxamsäurechlorid und Salicylsäure.

Um die beiden Stoffe in Reaktion zu bringen, versetzt man die Suspension von 25 g trockenem salicylsaurem Natrium in 200 ccm Äther mit 20 g Acethydroxamsäurechlorid in 100 g Äther. Nach 24 Stunden wird vom Chlornatrium abfiltriert, der Äther abgedampft, der ölige Rückstand mit Wasser und Gasolin durchgeschüttelt und, nachdem er krystallinisch geworden ist, abgesaugt. Man nimmt geringe Mengen unveränderter Salicylsäure durch Digerieren mit verdünnter Natriumacetatlösung weg — auch durch wiederholtes Auskochen mit Gasolin läßt sie sich entfernen — und krystallisiert aus wenig Sprit, dem man in der Wärme etwas Wasser zuspritzt, un. Breite, farblose Tafeln vom Schmp. 100°.

0.300 g Subst.: 19.3 ccm N (16°, 733 mm).

$C_9H_9O_4N$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.22.

Die neue Verbindung, das Oxim der Acetyl-salicylsäure,



besitzt noch stark saure Natur; sie löst sich in Ammoniak und Soda, im Gegensatz zur Salicylsäure nicht in Acetat. Von organischen Lösungsmitteln und Wasser wird sie etwas schwerer aufgenommen als diese. Eisenchlorid gibt eine rote Farbreaktion.

Hrn. Dr. Th. Mauerer, der sich an der zweiten Hälfte der Arbeit beteiligt hat, danke ich für seine eifrige Unterstützung.

231. Heinrich Wieland und Hugo Bauer: Bromcyan und Hydroxylamin. (III. Abhandlung.)

[Mitteil. aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingeg. am 30. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

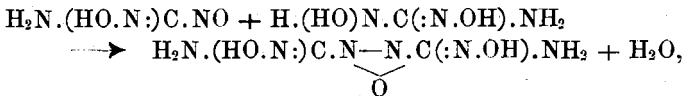
A. Dioxy-guanidin und Alkali.

In der letzten Abhandlung¹⁾ über das Thema der Überschrift wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Einwirkung von Alkalien auf Dioxyguanidin, $H_2N.C(:N.OH).NH.OH$, in der ersten Phase der Reaktion unter Bildung eines unbeständigen Azokörpers aus zwei Molekülen verläuft: $H_2N.(HO:N:)C.N:N.C(:N.OH).NH_2$, dessen Auftreten sich durch die Möglichkeit einer hydrolytischen Spaltung in Amido-

¹⁾ Diese Berichte **38**, 1445 [1905]: I. Abhandlung: ebenda **37**, 1536 [1904].

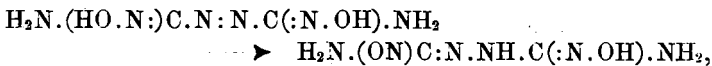
methylnitrolsäure, $\text{H}_2\text{N}(\text{HO.N:})\text{C.NO}$, und Oxyguanidin, $\text{H}_2\text{N.C}(:\text{N.OH}).\text{NH}_2$, anzeigte. Über die Veränderung, welche der Azokörper in der wäßrig-alkalischen Lösung erleidet, konnte nichts ausgesagt werden; isolierbar war nur eine Azoxyverbindung, das Azoxydicarbonamidoxim, $\text{H}_2\text{N}(\text{HO.N:})\text{C.N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{N.C}(:\text{N.OH}).\text{NH}_2$, dessen Entstehungsart in Dunkel gehüllt blieb, ebenso wie das Schicksal des unbeständigen, nicht faßbaren Azodicarbonamidoxims.

Die Fortsetzung der Untersuchung hat nun gezeigt, daß das Auftreten der Azoxyverbindung nicht direkt mit der »Azo-Synthese« zusammenhängt, daß sie vielmehr als Produkt einer Kondensation zwischen zuerst — durch Hydrolyse des Azokörpers — gebildeter Nitrosäure mit unverändertem Dioxyguanidin entstanden ist:



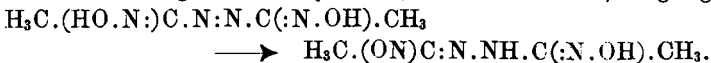
in der gleichen Weise also, wie nach Bamberger Azoxybenzol aus Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin sich bildet.

Das weitere Resultat, das wir hier mitzuteilen haben, betrifft die Erforschung der Umwandlung des Azokörpers in der alkalischen Lösung, die uns nach vielen vergeblichen Versuchen geglückt ist. Wir fanden, daß das Azodicarbonamidoxim unter bestimmten Konzentrationsbedingungen durch die Einwirkung des Alkalis zu einem prachtvoll krystallisierten, beständigen Körper isomerisiert wird, dessen Konstitution als Nitrosohydrazon sichergestellt wurde:



daß also der labile, symmetrische Azokörper unter Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung eines Wasserstoffatoms in die stabile, asymmetrische Form umgelagert wird.

Der eine von uns hat in einer inzwischen erschienenen Annalen-Arbeit gezeigt¹⁾, daß der gleiche Vorgang, den wir vom Dioxyguanidin aus hier verfolgt haben, auch bei der Bildung der von V. Meyer²⁾ entdeckten Azaurolsäuren — der Reduktionsprodukte der Nitrolsäuren — stattfindet²⁾. So bildet sich aus Äthylnitrolsäure zuerst das zugehörige Hydroxylamin, $\text{H}_3\text{C.C}(:\text{N.OH}).\text{NH.OH}$, das in der alkalischen Lösung der »Azo-Synthese« verfällt, und die unbeständige Azoverbindung wird dann zum beständigen Nitrosohydrazon, der Azaurolsäure, umgelagert.



1) Ann. d. Chem. 353, 65.

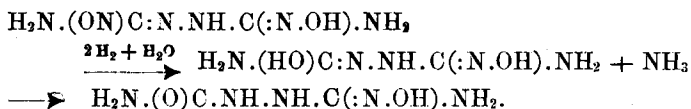
2) Ann. d. Chem. 214, 328.

So gehört also auch unser neues Guanidinderivat zur Klasse der Azauroisäuren und wird der Kürze halber als Amido-azauroisäure bezeichnet werden.

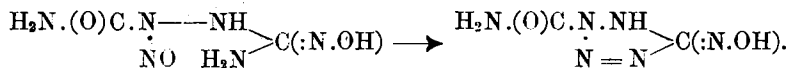
Da die Verhältnisse dieser merkwürdigen Umlagerung in der erwähnten Arbeit ausführlich erörtert sind, begnügen wir uns hier mit einer kurzen Besprechung der Konstitution an der Hand der Umsetzungen des neuen Azo-Isomeren.

Die Verbindung unterscheidet sich von ähnlichen, wirklichen Azokörpern der Guanidinreihe, die Thiele¹⁾ dargestellt hat, durch ihre Beständigkeit gegen Alkalien, auch in der Hitze, die sie mit verwandten Nitroverbindungen, den Nitrosolsäuren, $R.C(:N.OH).NO$, teilt. Wie diese, ist sie gegen Säure empfindlicher und spaltet damit die Stickoxydgruppe teilweise in Form von salpetriger Säure ab.

Bei der Reduktion der Amido-azauroisäure gelingt es auf keine Weise, den ganzen Stickstoff dem Molekül zu erhalten; selbst mit Schwefelwasserstoff wird die Nitrosogruppe als Ammoniak abgespalten, und man erhält in glatter Reaktion eine Hydrazobase, die halb Amid, halb Amidoxim ist:



Die Base besitzt vermöge ihrer Oximgruppe schwach sauren Charakter; sie löst sich in Alkalien und gibt ein farbloses Silbersalz. Ihre Hydrazonatur äußert sich in ihrer Oxydierbarkeit, die schon durch den Luftsauerstoff erfolgt. Ausgesprochene Oxydationsmittel (Chromsäure, Hypobromit, Ferricyankalium) führen zu einem orangefarbenen, äußerst unbeständigen Azokörper. Durch vorsichtige Einwirkung von salpetriger Säure ließ sich die Base in eine explosive, dunkelrote Verbindung überführen, die wir bei ihrer Zersetzlichkeit nicht vollkommen rein erhalten konnten. Sicher ist, daß ein neues Atom Stickstoff ins Molekül eingetreten ist, wahrscheinlich, daß sich ein Tetrazolderivat gebildet hat, das durch Wasserabspaltung aus einem primären Nitrosokörper hervorgegangen ist:

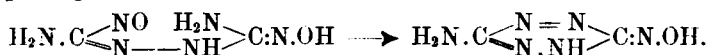


Wir geben ihm die folgende Konstitution eines *C*-Nitroso-dihydrotetrazol-*N*-carbonamids, $H_2N.(O)C.N.NH \begin{array}{l} \text{---} \\ \text{HN} - \text{N} \end{array} \text{C}.NO$, die einmal die starke, leuchtend rote Farbe erklärt und ferner in der

¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 39 usw.

Nitrosogruppe die Möglichkeit der Abspaltung von salpetriger Säure besitzt, die wir mit Säuren in Wirklichkeit auftreten sahen.

Beim Kochen der Amido-azaurolsäure mit Mineralsäuren tritt teilweise radikale Spaltung in kleine Bruchstücke ein; es konnten Kohlensäure, Stickstoff, Stickoxyd, Ammoniak, Hydroxylamin nachgewiesen werden; wahrscheinlich findet unter dem Einfluß von Wasserstoffionen der der Hydroxylionenwirkung entgegengesetzte Vorgang der Rückverwandlung des Nitrosokörpers in den Azokörper statt, der weiter unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Ein Teil der Substanz aber rettet sich mit intaktem Molekül vor der Zerstörung durch den Übergang in das stabile Gefüge des Tetrazinrings, der sich durch Wasserabspaltung zwischen Nitroso- und Amidogruppe bildet:



Mit Hilfe des schwer löslichen Chlorhydrats war es uns möglich, diese Verbindung, die wegen ihrer Beziehungen zu den Polymerisationsprodukten des Diazoessigesters¹⁾ wichtig erscheint, zu isolieren. Die ringförmige Anordnung der Atome drückt sich in der großen Beständigkeit der Verbindung aus, ihre zugleich basische und saure Natur in der Bildung beider Arten von Salzen. Über die Reduktion, die noch nicht zum Abschluß gebracht ist, soll heute noch nicht berichtet werden.

Amido-azaurolsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot (\text{ON})\text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} : (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist die Konzentration der Lösungen und die Temperatur von größter Wichtigkeit. Wir erhielten zwar wechselnde, aber einigermaßen befriedigende Ausbeuten nach folgender Vorschrift: Lösungen von je 3 g Dioxyguanidinbromhydrat in 10 ccm Wasser werden unter starker Kühlung tropfenweise mit je 3 g Ätznatron in 8 ccm Wasser versetzt. Durch andauerndes Schütteln verhindere man ein Festgefrieren. Die blutrote Lösung läßt man dann 6 Stunden im Kältegemisch und weitere 1—2 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und säuert die rotorange gewordene, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit mit der berechneten Menge 60-prozentiger Essigsäure (5 ccm) an, unter den gleichen peinlichen Bedingungen, unter denen die erste Prozedur ausgeführt wurde. Schon gegen das Ende des Zutropfens scheidet sich unter Gelbwerden der Lösung die Azaurolsäure als feines, gelbes Krystallmehl ab; sie wurde nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Stehen abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

¹⁾ Vergl. die im Jahrgang 39 und 40 dieser Berichte erschienenen interessanten Arbeiten von Curtius und seinen Schülern.

Für Reaktionen ist sie in dieser Form genügend rein. Ausbeute 0.3—0.5 g = 25—40 % der Theorie; einmal wurden 0.65 g (50 %) erhalten.

Zur Reinigung wird die Säure aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei zu langes Kochen zu vermeiden ist. Bei langsamem Erkalten erscheint sie in prächtigen, orangefarbenen, mehrere Zentimeter langen Nadeln mit bläulichem Oberflächenschimmer. Sie zersetzt sich explosionsartig bei 184°. In organischen Lösungsmitteln ist sie so gut wie unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit der Farbe des Eisenchlorids.

0.2150 g Sbst.: 0.1334 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1500 g Sbst.: 0.0911 g CO₂, 0.0565 g H₂O. — 0.0869 g Sbst.: 45.6 ccm N (16.3°, 713 mm).

C₂H₆O₂N₆. Ber. C 16.44, H 4.11, N 57.53.
Gef. » 16.92, 16.56, » 3.98, 4.21, » 57.25.

In Mineralsäuren löst sich die Azaurolsäure mit rotoranger, in Alkalien und Ammoniak mit dunkel-orangeroter Farbe; durch Natriumacetat wird sie wieder aus der sauren, durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung ausgefällt. Die ammoniakalische Lösung läßt beim Stehen die reine Säure in breiten Tafeln auskrystallisieren. Mit Eisenchlorid gibt die wäßrige Lösung rotbraune Farbreaktion. Mit schwach ammoniakalischer Silberlösung fällt ein ziegelrotes Silbersalz, das in verdünntem Ammoniak und Salpetersäure schwer löslich ist, mit Kupferacetat ein dunkelrotbraunes Kupfersalz, das sich nicht in Essigsäure und Ammoniak, leicht in Salzsäure löst. Versetzt man die wäßrige Lösung der Amido-azaurolsäure mit angesäuerter Jodkaliumlösung, so wird nach kurzer Zeit Jod abgeschieden. Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert.

Bei längerem Kochen mit Wasser wird die Säure unter Stickstoffentwicklung zersetzt; 0.2 g gaben, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, 40 ccm Stickstoff, also ca. 21 %, während sich für 2 Atome 19.2 ccm berechnen.

Reduktion: Hydrazodicarbonamid-monoxim,
H₂N.(O)C.NH.NH.C(:N.OH).NH₂.

1 g fein gepulverte Azaurolsäure wird in 30 ccm Wasser suspendiert und ein langsamer Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach 3—4 Stunden hat sich unter Abscheidung von viel Schwefel die ganze Substanz gelöst, die Lösung zeigt einen schwach gelben Ton. Man erhitzt zum Kochen, filtriert, kocht den Schwefel mit wenig Wasser aus und dampft unter Zutritt von Wasserstoff bei 30—40° im Vakuum ein. Der feste Rückstand wird aus wenig heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, eventuell unter Zusatz von wenig

Tierkohle; farblose, glänzende Nadeln vom Zersetzungspunkt 220°; vom 200° ab tritt Gelbfärbung ein. In der Mutterlauge wurde Ammoniak nachgewiesen. Sollte das Rohprodukt stark orange gefärbt sein, so entfärbt man wieder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.1265 g Sbst.: 0.0843 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1237 g Sbst.: 0.0836 g CO₂, 0.057 g H₂O. — 0.1413 g Sbst.: 0.0937 g CO₂, 0.0679 g H₂O. — 0.1094 g Sbst.: 51.8 ccm N (12°, 714 mm).

(C₂H₇O₂N₃. Ber. C 18.05, H 5.26, N 52.63.
Gef. » 18.18, 18.43, 18.08, » 4.82, 5.15, 5.38, » 52.76.

Die Substanz ist, wie die Azaurolsäure, in organischen Lösungsmitteln unlöslich, ziemlich leicht in kaltem, spielend in heißem Wasser. Sie löst sich in Säuren und Alkalien. Ammoniakalische Silberlösung gibt ein farbloses, gelatinöses Silbersalz, das sich in überschüssigem Ammoniak löst. Nach längerem Stehen trat Schwärzung ein. Das Pikrat der Base ist wasserlöslich.

Mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung trat auch bei Kühlung alsbald Oxydation unter Orangefärbung ein; bald entwickelte sich Stickstoff und ein amorpher, dunkler Körper schied sich aus, der aber chromhaltig war. Auch in alkalischer Lösung wird die Base, und zwar durch Brom, sofort zum orangeroten Azokörper oxydiert, der aber nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung zerfällt. Die Azooxydation läßt sich bei Anwendung von Salpetersäure bequem zum Nachweis der Base benutzen. Man löst eine kleine Probe davon in Wasser, gibt 2 Tropfen Salpetersäure zu und erwärmt auf dem Wasserbad. Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung tiefgelb, und fast gleichzeitig findet auch die Zersetzung des gebildeten Azokörpers statt. Durch diesen leichten Übergang in die Azoverbindung unterscheidet sich unsere Amidoximbase scharf vom verwandten Hydrazodicarbonamid¹⁾, H₂N.(O)C.NH.NH.C(O).NH₂, das viel schwieriger oxydiert wird. Gegen Mineralsäuren ist die Base äußerst beständig; es gelang deshalb nicht, sie durch Abspaltung von Hydroxylamin in Hydrazodicarbonamid überzuführen. Mit Eisenchlorid gibt sie eine tiefrote Färbung.

Hydrazodicarbonamid-monoxim und salpetrige Säure.

Fügt man zu 0.5 g der Base, in einen kleinem Überschuß von Salzsäure und 15 ccm Wasser gelöst, bei starker Kühlung tropfenweise die Lösung von 0.4 g Natriumnitrit, so tritt sofort Gelbfärbung ein, und bald scheidet sich ein gelber Körper ab, dessen Menge sich

¹⁾ Vergl. J. Thiele, Ann. d. Chem. 271, 129.

unter Vertiefung der Farbe nach Rot vermehrt. Nach 3 Stunden wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum 0.4 g eines leuchtend roten Körpers, der sich bei seiner Zersetzlichkeit und geringen Löslichkeit nicht weiter reinigen ließ. Bei mäßig raschem Erhitzen explodierten Präparate von verschiedener Herstellung stets bei 180—182° mit außerordentlicher Heftigkeit, so daß einmal der Schmelzpunktskolben zertrümmert wurde.

Die Analysen stimmten nicht genau auf das erwartete *C*-Nitrosodihydrotetrazol-*N*-carbonamid,

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{OC} \cdot \text{N} \text{---} \text{NH} \\ | \qquad \qquad \qquad \diagup \\ \text{HN} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{NO}; \text{ wir} \end{array}$$

vermuten, daß die Substanz geringe Mengen vom Azokörper $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OC} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH}_2$ beigemischt enthält.

0.0753 g Sbst.: 0.0488 g CO_2 , 0.0231 g H_2O . — 0.1099 g Sbst.: 0.0703 g CO_2 , 0.0362 g H_2O . — 0.0873 g Sbst.: 45.9 ccm N (15.5°, 715 mm). — 0.0829 g Sbst.: 42.2 ccm N (15.6°, 727 mm).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6$. Ber. C 16.67, H 2.78, N 58.33.

Gef. » 17.68, 17.40, » 3.43, 3.68, » 57.74, 56.45.

(Für den Azokörper berechnen sich: C 18.32, H 3.82, N 53.43.)

Die Verbrennungen mußten mit größter Vorsicht, mit drei vorgelegten Kupferspiralen ausgeführt werden.

Die Verbindung explodiert auch durch Schlag. Sie hat den Charakter einer Säure, indem sie sich in Alkalien mit dunkelroter Farbe löst. Ammoniakalische Silberlösung gibt ein tiefrotes Silbersalz. Schon beim Erwärmen mit Wasser, noch rascher mit Säuren oder Alkalien wird Stickstoff entbunden, und zwar mit 10-proz. Schwefelsäure 9%. Dabei löst sich die Substanz nach kurzem Kochen auf — neben Stickstoff wird auch salpetrige Säure abgespalten —, und aus der honiggelben Lösung krystallisiert beim Erkalten das gelbe Sulfat einer Base aus. Substanzmangel hat vorerst die genauere Untersuchung dieser Vorgänge verhindert.

Amido-azaurolsäure und Mineralsäuren.

Isonitroso-amido-dihydrotetrazin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{N} = \text{N} \\ \text{N} \cdot \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$.

Man erhitzt die Lösung von 1 g Azauroisäure in 20 ccm 18-prozentiger Salzsäure zum Sieden. Unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung vertieft sich die Farbe, wird plötzlich dunkelgrün und bei weiterem Kochen honiggelb. Man läßt nun erkalten, wobei Krystallisation eines orangegelben Körpers erfolgt, die nach 12-stündigem Stehen beendet ist. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, trocknet auf Ton und erhält so das Chlorhydrat der Tetrazinbase in nahezu reiner Form.

Ausbeute 0.3 g. Bei der Kostbarkeit der Substanz und bei ihrer geringen Löslichkeit — sie läßt sich nur aus viel kochendem Wasser umkrystallisieren — wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet. Das Chlorhydrat ist beim Erhitzen äußerst beständig, sein Zersetzungspunkt liegt höher als 350°.

0.0843 g Sbst.: 38.8 ccm N (16.8°, 718 mm). — 0.149 g Sbst.: 0.1286 g Ag Cl.

$C_2H_4ON_6.HCl$. Ber. N 51.06, Cl 21.58.

Gef. » 50.45, » 21.34.

(Zwei Stickstoffbestimmungen mit weniger reiner Substanz gaben 49.81 und 49.42 % N.)

Die Analyse des Silbersalzes bestätigte die Zusammensetzung der Substanz. Es wurde dargestellt, indem die Lösung des Chlorhydrates in Ammoniak mit Silbernitrat versetzt wurde. Voluminöser, dunkelroter Niederschlag. Auch das vollkommen trockne Salz explodiert nicht. Da es in Salpetersäure unlöslich ist, mußte zur Silberbestimmung mehrere Male mit rauchender Salpetersäure abgeraucht werden.

0.1371 g Sbst.: 0.0821 g Ag Cl.

$C_2H_3ON_6Ag$. Ber. Ag 45.96. Gef. Ag 45.08.

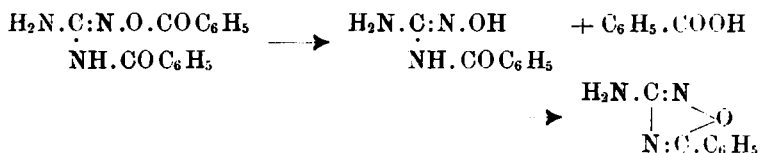
Die Analysen zeigen, daß das Tetrazinderivat sowohl einsäurige Base wie einbasische Säure ist, was mit der angenommenen Konstitution übereinstimmt. Das wird weiter bestätigt durch die Resultate der Reduktion, die aber noch nicht zum Abschluß gebracht sind.

Die Nebenprodukte, die wir bei der Einwirkung von Salzsäure auf Amidoazaurölsäure erhielten, haben wir zum Teil quantitativ bestimmt; es entwickelten sich dabei 8.5 % Stickstoff und die 3.04 % Kohlenstoff entsprechende Kohlensäuremenge (aufgefangen im Wasserstoffstrom in Barytwasser); das entspricht einem Totalzerfall von etwa 40 % der Azaursäure. Außer salpetriger Säure wurden noch Ammoniak und Hydroxylamin nachgewiesen; über ein gelbes, wasserlösliches Salz konnten wir keinen Aufschluß erlangen.

B. Die Benzoylierung des Dioxy-guanidins.

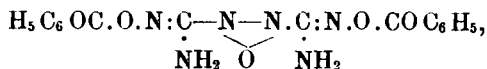
Die Versuche, die angestellt wurden, um das Azodicarbonamid-oxim wenigstens in Form eines Derivates zu fassen, hatten weder mit Dimethylsulfat, noch mit Benzoylchlorid den erhofften Erfolg. Es zeigte sich, daß die Benzoylierung in Soda- oder Bicarbonatlösung — mit fixem Alkali trat vollkommene Zerlegung ein — von einer außerordentlichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Azokondensation begleitet ist, derart, daß es auch bei starker Kühlung

nicht gelingen wollte, das Dioxyguanidin selbst zu benzoylieren¹⁾. Ebenso energisch aber wie der beschleunigende Einfluß des Benzoylchlorids auf die Synthese, wirkt die Benzoylierung auch in ihrer spaltenden Wucht auf den Azokomplex, der dabei an der Stickstoffdoppelbindung wieder in der bekannten Weise zerlegt wird in Amido-nitrosolsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NO}$ und Oxyguanidin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) : \text{NH}_2$. Das eine Produkt dieser Zerlegung, das Oxy-guanidin wurde unter den Bedingungen der Nitrosolsäure-Darstellung²⁾ — bei der Einwirkung von alkoholischem Kali — vernichtet. Jetzt konnten wir diesen Körper in Gestalt seines Dibenzoylderivats isolieren und so die Lücke, die jene Reaktion dem Experiment gelassen hatte, ausfüllen. Leider war es nicht möglich, aus der benzoylierten Verbindung das Oxyguanidin selbst herauszuspalten, da bei allen versuchten Eingriffen eine Benzoylgruppe herausgenommen wurde, während der Rest des Moleküls sich zu einem überaus beständigen Ring, der Klasse der Azoxime zugehörig, kondensierte:



Diese Reaktion acylierter Amidoxime ist durch die Arbeiten von Tiemann bekannt geworden; sie legt die Konstitution des Dibenzoyloxidamins mit Bestimmtheit fest.

Über den Verbleib des neben dem Oxyguanidin im Benzoylierungsgemisch entstandenen Nitrosolsäure unterrichtet das folgende: Neben dem beschriebenen Benzoylierungsprodukt fand sich hauptsächlich noch Dibenzoyl-azoxydicarbonamidoxim,

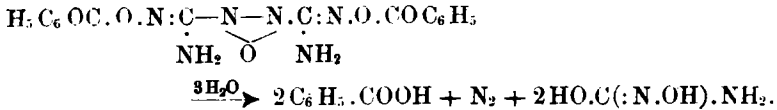


vor, hervorgegangen aus der im ersten Kapitel besprochenen Umsetzung der Amido-methylnitrosolsäure mit unverändertem Dioxyguanidin. Bemerkenswert ist der rapide Zerfall dieser Verbindung durch Ätzalkalien, die schon in der Kälte unter Aufschäumen einwirken und

¹⁾ Die gleiche Beobachtung habe ich auch beim Acetoxamidoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$, gemacht, wo bei Zugabe von Benzoylchlorid die in der Kälte gegen Alkali ziemlich beständige Verbindung sofort in ein Benzoylderivat der dimolekularen Reihe verwandelt wurde (vergl. die zitierte Annalen-Arbeit). W.

²⁾ Diese Berichte 88, 1456 [1905].

Teilung des Moleküls in Benzoesäure, Stickstoff und Oxyharnstoff bewirken:



Die Stickstoffmenge wurde quantitativ bestimmt. Schließlich sei noch erwähnt, daß auch Dibenzhydroxamsäure unter den Produkten der Benzoylierung gefunden wurde; es liegt die Vermutung nahe, daß das Hydroxylamin bei einer teilweisen Zertrümmerung des Dioxyguanidin selbst abgesprengt worden ist.

Die Ausführung der Benzoylierung.

Zu einer Lösung von 15 g Dioxyguanidinbromhydrat in 80 ccu Wasser gibt man unter Kühlung 20g feingepulvertes Natriumbicarbonat, wobei sich die Flüssigkeit schwach gelb färbt. Unter tüchtigem Schütteln werden nun in 3 Portionen 6 g Benzoylchlorid zugesetzt, wobei schon bei den ersten Tropfen eine intensive Farbverstärkung auftritt. Gleichzeitig beginnt eine schmierige, chromgelbe Masse sich abzuscheiden, die man so lange schüttelt, bis sie, fester werdend, an den Wänden des Gefäßes haften bleibt. Man gießt nun ab in ein anderes Gefäß, spült den harzigen Niederschlag mit Wasser und läßt ihn dann mit bicarbonathaltigem Wasser in Berührung 1—2 Tage stehen. Die abgegossene Lösung wird nun so lange weiter mit Benzoylchlorid behandelt, als noch Ausscheidung eines farblosen, krystallinischen Körpers erfolgt. Schließlich läßt sich aus der orangeroten Lösung nichts mehr herausholen. Die Isolierung der drei entstandenen Substanzen geschieht wie folgt. Die gelbe Abscheidung, die hauptsächlich aus Dibenzoylazoxydicarbonamidoxim besteht, wird im Vakuum getrocknet und dann mit Äther zerrieben; dabei wird die gelbe Substanz körnig, indem alle Verunreinigungen, mit ihnen auch viel Dibenzoylöxyguanidin, vom Äther aufgenommen werden. Jedoch gestaltete sich die vollständige Abtrennung dieser Verbindung höchst umständlich, da die beiden Körper in der Kälte von allen Lösungsmitteln schwer aufgenommen werden, und da beim Erwärmen der benzoyleierte Azoxykörper sich leicht zersetzt. Schließlich gelang es, durch wiederholtes, anhaltendes Schütteln mit Aceton ein reines Präparat zu erhalten, das allerdings an Quantität stark zusammengeschrumpft war. Seine Reinheit dokumentierte sich darin, daß es in verdünnter Natronlauge ohne Rückstand löslich war, ferner durch Vergleich mit einem aus reinem Azoxydicarbonamidoxim dargestellten Benzoylprodukt und durch die Analyse. Die Substanz zersetzt sich bei 155° mit großer Heftigkeit.

0.1085 g Sbst.: 0.2061 g CO₂, 0.0403 g H₂O. — 0.1221 g Sbst.: 0.2357 g CO₂, 0.045 g H₂O. — 0.1135 g Sbst.: 23.4 ccm N (17°, 722 mm). — 0.1073 g Sbst.: 22.5 ccm N (20.3°, 719 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₆. Ber. C 51.89, H 3.78, N 22.70.
Gef. » 51.81, 52.20, » 4.15, 4.09, » 22.71, 22.63.

Die Verbindung bildet ein mikrokristallinisches, dunkelgelbes Pulver, das sich bei raschem Arbeiten aus heißem Eisessig in feinen Nadelchen erhalten läßt; es wird beim Reiben auffallend stark elektrisch. Alkohol wird beim Kochen zu Aldehyd oxydiert, auch durch die anderen Lösungsmittel wird es bei längerem Erhitzen unter Zersetzung gelöst; dabei wird stets Benzoesäure abgespalten. Beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge wird sofort Stickstoff entwickelt.

0.2592 g Sbst.: 16.9 ccm N (15°, 714.5 mm).

Ber. N 7.57. Gef. N 7.17.

Die wäßrige Lösung enthält Benzoesäure und Oxy-harnstoff, der allerdings nur an seiner Farbreaktion mit Eisenchlorid nachgewiesen wurde.

Dibenzoyl-oxyguanidin und Dibenzhydroxamsäure sind zum Teil in den Ätherextrakten von der Reinigung des beschriebenen gelben Benzoylkörpers enthalten; der Hauptmenge nach bilden sie den zweiten, kristallisierten Anteil der Benzoylierung. Zu ihrer Trennung zerreibt man die Substanz mit verdünnter Sodalösung, filtriert und gewinnt durch Ansäuern die Dibenzhydroxamsäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol rein ist. Schmp. 158° unter schwacher Zersetzung.

0.1318 g Sbst.: 0.3368 g CO₂, 0.051 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 6.7 ccm N (12.5°, 729 mm).

C₁₄H₁₁O₃N. Ber. C 69.71, H 4.56, N 5.81.
Gef. » 69.70, » 4.30, » 5.78.

Löslichkeit und Eigenschaften — namentlich das charakteristische Verhalten gegen Alkali — stimmten mit den Angaben der Literatur überein.

In Soda unlöslich, bleibt das Dibenzoyl-oxyguanidin zurück. Es wird aus heißem Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln erhalten, die sich bei 162—163° zersetzen.

0.1532 g Sbst.: 0.3574 g CO₂, 0.0631 g H₂O. — 0.1422 g Sbst.: 18.8 ccm N (12.5°, 718 mm).

C₁₅H₁₃O₃N₃. Ber. C 63.60, H 4.59, N 14.84.
Gef. » 63.62, » 4.57, » 14.78.

Der Körper besitzt ähnliche Löslichkeit wie Dibenzhydroxamsäure; in Äther ist er sehr schwer löslich, mäßig leicht in heißem Alkohol und Benzol, vollkommen unlöslich in Wasser. Schon bei kurzem Erwärmen mit Alkalien wird Benzoesäure abgespalten, und es

entsteht das auch in heißem Alkali unveränderliche Phenyl-amido
 azoxim,
$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}=\text{N} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{N}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
. Letzteres krystallisiert aus heißem Benzol
 in farblosen Nadeln, die bei 164° ohne Zersetzung schmelzen.

0.0939 g Subst.: 22.7 ccm N (20.8°, 721.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_3$. Ber. N 26.09. Gef. N 26.12.

Diese Verbindung entsteht auch aus dem benzoilylierten Oxyguanidin beim Kochen mit Säuren. Das Azoxim ist bedeutend löslicher und beständiger als die Ausgangssubstanz. Von Äther wird es leicht aufgenommen, ebenso von den anderen Lösungsmitteln, außer Gasolin, in der Wärme; aus heißem Wasser kommt es in feinen Nadeln. Es löst sich ohne Veränderung in konzentrierter Schwefelsäure und läßt sich sublimieren. Im Gegensatz zum Dibenzoxyloxyguanidin gibt es mit Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung ein Silbersalz, das sich bei 210° unter Bräunung zersetzt. Mit Permanganat in Sodalösung kann die Verbindung eine Stunde lang ohne Veränderung gekocht werden.

232. Roland Scholl: Konstitution und Synthese des Flavanthrens.

[Aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. März 1907; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Einer der merkwürdigsten Farbstoffe, die je aus der Werkstatt des Chemikers hervorgegangen sind, ist das von R. Bohn in der Badischen Anilin- und Sodafabrik gleich dem Indanthren beim Verschmelzen von β -Amidoanthrachinon mit Kali entdeckte Flavanthren. Ein gelber Küpenfarbstoff der Anthrachinonreihe, gibt es bei alkalischer Reduktion, z. B. mit alkalischem Hydrosulfit, wie Indanthren eine dunkelblaue Küpe, die große Verwandtschaft zur ungebeizten Pflanzenfaser besitzt. Die Faser wird mit tiefblauer Farbe angefärbt, die an der Luft in wenigen Minuten in das schöne widerstandsfähige Gelb des Flavanthrens übergeht.

Die nähere Untersuchung des Farbstoffs und seiner Derivate hat ergeben, daß wir es hier mit Verbindungen zu tun haben, die bei geringfügigen Veränderungen in ihrer Zusammensetzung sehr weitgehende Wandlungen ihrer schönen, vielfach mit leuchtender Fluores-