

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung läßt sich folgender Schluß ziehen auf die Konstitution des Methyl-menthatriens. Die beim Tetramethyl-cycloheptatrien gefundenen Tatsachen machen es in hohem Grade wahrscheinlich, daß im Methyl-menthatrien 2 konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind.

Basel, Universitätslaboratorium.

352. K. A. Hofmann und Oskar Ehrhart: Melamazin aus Hydrazinsalz und Dicyandiamid.

[Mitteilung aus dem Anorg. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 9. August 1911.)

Zu den Arbeiten über die Diazotierungsprodukte aus Amidoguanidin und Amidotetrazolsäure mußten wir uns größere Mengen von Amidoguanidinnitrat beschaffen. Dies gelang uns in einfachster und billigster Weise durch Verwendung von Kalkstickstoff und Hydrazinsulfat, das ja von Raschig zu geringem Preis in den Handel gebracht wird.

Zur Darstellung von Amidoguanidin-nitrat auf diesem Wege wird ein Gemisch aus 100 g Kalkstickstoff (50% Calciumcyanamid) mit 400 ccm Wasser und 65 g Hydrazinsulfat unter anfänglicher Eiskühlung 12 Stunden lang auf der Mühle gemahlen. Das vom Gips abgesaugte Filtrat wird mit Salpetersäure neutralisiert und das nach dem Einengen auskristallisierende Amidoguanidinnitrat durch Umkristallisieren gereinigt: Ausbeute gegen 40 g je nach der Qualität des technischen Kalkstickstoffs. Schmelzpunkt des aus Alkohol kristallisierten Präparats 144°.

Bei Gelegenheit dieser Versuche fanden wir (Hofmann und Ehrhart), daß das aus Kalkstickstoff leicht zugängliche Dicyandiamid beim Erhitzen mit Hydrazinsalzen und auch mit freiem Hydrazin eine Reihe von Hydrazin-Abkömmlingen liefert, unter denen uns namentlich ein Melamazin,

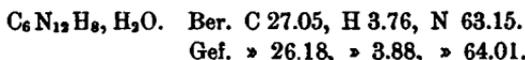


auffiel durch die Fähigkeit, in alkalischer Lösung unter Sauerstoff-Aufnahme eine intensiv blauviolette Küpe zu liefern.

Dieses Azin erhält man durch Verreiben von 20 g Dicyandiamid mit der aus 25 g käuflichem Hydrazinhydrat beschafften Menge trocknen Hydrazinchlorhydrats und Erhitzen auf dem Sandbade, bis nach vorausgehendem Schmelzen eine starke Reaktion einsetzt, die das ein-

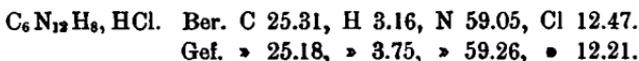
getauchte Thermometer bis auf 280° emportreibt. Es entweicht dabei massenhaft Ammoniak und, wenn statt Hydrazinchlorhydrat das gleichfalls verwendbare Hydrazinsulfat gebraucht wurde, auch Schwefelammonium.

Das fast weiße Reaktionsprodukt wird wiederholt mit 1-proz. Salzsäure (im ganzen 2 l) ausgekocht, wobei hauptsächlich Salmiak in Lösung geht, dann ungefähr mit der gleichen Menge heißem verdünntem Ammoniakwasser gekocht, wodurch neben geringen Mengen des Azins die von einem Wassergehalt des Ausgangsgemisches herrührenden Nebenprodukte von der Art des Ammelins und Ammelids gelöst werden. Die Ausbeute des ungelösten, fast rein weißen Melamazins beträgt 14—15 g. Die Analyse der im Vakuum über Phosphorperoxyd getrockneten Substanz stimmt befriedigend auf die Formel:



Zur weiteren Reinigung kann man die Fähigkeit des Chlorhydrats (durch Abdampfen mit Salzsäure erhalten) benutzen, sich in nicht angesäuertem heißem Wasser kolloidal beträchtlich zu lösen. Auf Zusatz von starker Salzsäure fällt dann aus der eingeengten Lösung das weiße Chlorhydrat aus: nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorperoxyd weißes Pulver.

0.2714 g Sbst.: 0.2506 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.0946 g Sbst.: 48.65 ccm N (24°, 762 mm). — 0.2010 g Sbst.: 0.09921 g AgCl nach Soda-Salpeterschmelze.



Mit demselben Erfolg führt man die Reinigung in der Weise aus, daß man das annähernd reine Azin in kalter, 2-proz., reiner Natronlauge löst, wobei man den Luftzutritt durch Übersichten mit Äther hindert und das Filtrat mit Salzsäure stark ansäuert. Die zuerst sehr voluminöse, wasserhaltige Fällung wird durch Eindampfen auf dem Wasserbad pulverig und kann danach mit verdünnter Salzsäure völlig rein ausgewaschen werden. Die Analyse ergab das gleiche Resultat wie die vorhergehende.

Die salzbildende Kraft dieses Azins ist gering, denn Wasser bewirkt teilweise Hydrolyse, und Ammoniak macht die Base frei. Kupfersulfat liefert graugrüne Flocken, die beim Erwärmen mit Kalilauge braunschwarz werden. Die Beständigkeit gegen starke Säuren ist so groß, daß 4.5 g des Azins mit 40 ccm Wasser und 30 ccm rauchender Salzsäure bei 130° binnen 10 Stunden nicht merklich verändert werden. Erst nach 24-stündigem Erhitzen auf 170° war der größte Teil

in Kohlensäure, Salmiak und Hydrazin-chlorhydrat gespalten, welch letzteres als Benzalazin vom Schmp. 93° isoliert und identifiziert wurde, nachdem vorher das Ammoniak durch Einengen mit Kalilauge vertrieben war; doch blieb auch bei dieser Spaltung noch ein Teil des Azins unverändert. Selbst durch Erhitzen mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 190° tritt nur langsam Zersetzung ein, deren Hauptprodukt Melanurensäure, $(\text{CN})_2(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$, ist.

Durch Abdampfen mit verdünntem Königswasser erfolgt gleichfalls ein nur allmählicher Abbau. Aus dem Rückstand wurde durch Auskochen mit stark verdünnter Salpetersäure und Einengen des Filtrats Ammelin-nitrat krystallinisch erhalten:

0.1636 g Sbst.: 0.1140 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 0.1406 g Sbst.: 53.2 ccm N (23° , 760 mm).

$\text{C}_5\text{N}_2(\text{NH}_2)_2(\text{OH}), \text{NO}_2\text{H}$. Ber. C 18.95, H 8.16, N 44.20.

Gef. $\gg 19.00$, $\gg 3.05$, $\gg 43.63$.

Aus diesen Spaltungen geht hervor, daß unsere Substanz dem Melam, $[\text{C}_5\text{N}_2(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}$, nahesteht, was ja auch nach der Darstellungsweise zu schließen ist. Denn Melam entsteht beim Erhitzen von Dicyandiamid für sich alleine unter starker fortschreitender Reaktion. Unser in ganz ähnlicher Weise, aber in Gegenwart von Hydrazinsalz erhaltenes Produkt unterscheidet sich indessen von Melam durch den Eintritt zweier Azingruppen in das Molekül anstelle von Imid und Ammoniak.

Um diese letzteren zu bestimmen, haben wir die Base im Anhängeläschen an der Hempel-Bürette mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung übergossen. Dabei entweicht sofort unter Aufschäumen freier Stickstoff und zwar pro 1 Mol. $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_8, \text{H}_2\text{O}$ fast genau 4 Atome Stickstoff: Berechnet 21.05 N, gefunden 19.97 N.

Führt man die Reaktion mit überschüssiger alkalischer Permanganatlösung auf dem Wasserbad zu Ende, so werden zwar die Hydrazingruppen verbrannt, aber der dem Cyanamid entstammende Teil des Moleküls geht unter teilweisem Ammoniak-Austritt in Körper der Ammelin-Ammelid-Gruppe über. Der aus dem alkalischen Filtrat durch Abdampfen mit Salzsäure erhaltene Rückstand lieferte durch Umkrystallisieren aus verdünntem Ammoniak gelbe, aus winzigen Kryställchen zusammengesetzte Platten von der Zusammensetzung des Ammelids, $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_9\text{O}_3$:

Ber. C 28.23, H 3.53, N 49.41.

Gef. $\gg 28.54$, $\gg 3.96$, $\gg 49.92$.

Im Vorhergehenden wurde der Nachweis geführt, daß unsere Substanz dem Melam nahesteht und Hydrazingruppen enthält. Deshalb wählen wir die Benennung Melamazin.

Die auffälligste Eigenschaft dieses Körpers ist die intensiv blauviolette Färbung, die sich alsbald einstellt, wenn die zunächst farblosen Lösungen in alkalischen Laugen an der Luft verweilen. Auch nach dem Verdünnen mit 100 000 Tln. Wasser ist noch Amethystfarbe sichtbar. Durch reduzierende Mittel, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrosulfit und Zinkstaub, wird die Lösung sogleich entfärbt, aber an der Luft tritt die violette Farbe alsbald wieder hervor. Säuert man die violette alkalische Lösung an, so wird sie zunächst bordeauxrot, dann allmählich farblos unter Ausscheidung hyaliner Flocken, die beim Abdampfen auf dem Wasserbad ein weißes, sandiges Pulver geben.

Starkes Ammoniakwasser liefert eine im Verhältnis zur gelösten Substanzmenge nur schwach amethystfarbige Lösung.

Auf ungebeizter Baumwolle läßt sich der Farbstoff befestigen, wenn man das Gewebe mit der alkalischen Lösung tränkt und dann Chlorcalciumlösung zufügt; doch wird die violette Farbe durch Säuren, auch durch Essigsäure, korinthrot.

Zur Isolierung des blauvioletten Farbstoffs wurde das Melamazin mit Barytwasser ausgekocht und das Filtrat durch Einsaugen von kohlenstofffreier Luft oxydiert. Da trotzdem eine teilweise Fällung von Bariumcarbonat nicht ganz ausgeschlossen erschien, wurde der dunkelviolette Niederschlag abfiltriert und durch viertägiges Behandeln mit Wasser und eingepreßter Kohlensäure alles Carbonat als Bicarbonat fortgelöst.

Das nach dem Trocknen undurchsichtig violettschwarze Pulver von dunklem Bronzeglanz ist in Wasser nicht löslich, wird aber von freien oder kohlenstoffsauren Alkalien mit violetter Farbe gelöst.

0.3673 g Sbst.: 0.1384 g BaSO₄. — 0.1293 g Sbst.: 0.1096 g CO₂. — 0.1248 g Sbst.: 49.6 ccm N (23°, 747 mm).

(C₆N₁₀O₂H)₂Ba. Ber. Ba 21.88, C 22.93, N 44.58.
Gef. » 22.18, » 23.12, » 45.05.

Das Thalliumsalz erhielten wir auf folgende Weise: Die Lösung von 3 g Melamazin in 150 ccm 3-proz. reiner Lauge wurde heiß filtriert, an der Luft oxydiert und mit der heißen Lösung von 40 g Thalliosulfat in 800 ccm Wasser versetzt. Trotz stark alkalischer Reaktion fiel ein tief grünblauer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Kalilauge löst, im Überschuß angewendet, mit violetter Farbe, ebenso Chlorkaliumlösung, wenn man erwärmt.

0.1920 g Sbst.: 0.1741 g TIJ. — 0.1702 g Sbst.: 0.0821 g CO₂. — 0.1555 g Sbst.: 35.8 ccm N (24°, 747 mm).

(C₆N₁₀O₂)₂Tl₂H. Ber. Tl 55.64, C 13.09, N 25.45.
Gef. » 55.89, » 13.15, » 26.01.

Weil Thalliumhydroxyd sowohl als auch Thalliumcarbonat in Wasser leicht löslich sind, kann das Thallium nicht anders denn chemisch gebunden sein. Durch das Auswaschen mit Wasser ist wahrscheinlich ein Teil des Thallohydroxyds entfernt worden, so daß die violette Substanz im Maximum als zweibasische Säure gelten darf.

Wie der Vergleich mit dem Melamazin, $C_6N_{12}H_8, H_2O$, zeigt, findet bei der Oxydation in alkalischer Lösung ein Austritt von Ammoniak statt, der sich auch leicht qualitativ nachweisen läßt. Verweilt die alkalische Lösung namentlich in der Wärme sehr lange Zeit an der Luft, so tritt tiefer greifende Zersetzung ein, indem eine leuchtend braunrote Lösung entsteht, aus der durch Salzsäure orange-farbene Flocken ausfallen, die nach dem Trocknen ein rostbraunes Pulver liefern. Auch dieses enthält wie der violette Farbstoff noch die Azingruppe, denn mit alkalischem Permanganat wird Stickstoff entwickelt.

Sehr auffallend verhält sich das Melamazin in konzentriert-schwefelsaurer Lösung gegen oxydierende Mittel. So tritt z. B. auf Zusatz von Nitrit oder Nitrat eine intensiv gelbrote, der Brucin-Reaktion ähnliche Farbe auf, die beim Erwärmen in Blau überschlägt und dann sogleich unter Gasentwicklung verschwindet. Auch Hydroperoxyd in konzentrierter Schwefelsäure färbt vorübergehend rotgelb. Chromsäure liefert eine tiefbraunrote Farbe, die beim Erwärmen unter Stickstoff-Entwicklung in Grün umschlägt.

Nach der Darstellungsweise und dem Verhalten, namentlich gegen alkalische Permanganatlösung leitet sich das Melamazin vom Melam, $[C_2N_2(NH_2)_2]_2:NH$, ab durch Eintritt von Hydrazogruppen, die, an Stelle von Imid und Amid tretend, die Bindung zwischen den Tricyanringen bewirken.

Bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung gehen wahrscheinlich die Hydrazogruppen in die farbgebenden Azogruppen über, während zwei Amidgruppen durch Hydroxyl ersetzt werden, wie dies ja dem bekannten Übergang von Melam-Melamin-Ammelin-Ammelid entspricht.
