

356. K. A. Hofmann und Oskar Ehrhart: Einwirkung von Hydrazin auf Dicyandiamid.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laborat. der Techn. Hochschule Berlin.]

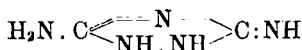
(Eingegangen am 12. August 1912.)

Aus Dicyandiamid und Hydrazin-chlorhydrat erhielten wir¹⁾ eine Substanz von der Analysenformel $C_6N_{12}H_6, H_2O$, die uns besonders auffiel durch die intensiv violette Farbe, welche die alkalische Lösung an der Luft annimmt.

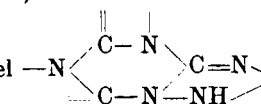
Wegen der nach Bildungsweise und allgemeinem chemischen Verhalten gegebenen Ähnlichkeit mit dem Melam wählten wir die Benennung Melamazin, ohne damit eine bestimmte Vorstellung über die Bindungsverhältnisse der Hydrazingruppen auszudrücken.

Die ausführliche Untersuchung, über die wir hier berichten wollen, hat ergeben, daß unserem Melamazin in der Tat dasselbe Ringsystem zugrunde liegt wie dem Melam, dem Melamin, dem Ammelin und dem Ammelid, nämlich der Tricyanring der Cyanursäure. Dieser selbst kommt dadurch zustande, daß 3 Moleküle Guanazol,

$HN:C \begin{array}{c} \text{---NH---} \\ \text{< NH.NH >} \end{array} C:NH$, nach der tautomeren Form



unter Austritt von drei Molekülen Ammoniak mit einander reagieren und so das kondensierte Molekül $C_6N_{12}H_6$ bilden, das also entsprechend dem Vorgang $3C_2H_5N_3 - 3NH_3 = C_6N_{12}H_6$ nur 6 Wasserstoffatome enthält, nicht 8, wie wir zuerst annahmen.

In der Strukturformel  ist neben dem

Tricyanring der Raumersparnis halber nur ein Guanazolring ausgezeichnet worden, während die symmetrisch liegenden beiden anderen Guanazolringe nur durch die Bindungsstriche angedeutet wurden.

Als Benennung wählen wir: Tris-desamido-guanazol oder kurz Pyro-guanazol.

Experimenteller Teil.

I. Bildungsweisen und Darstellung von Pyro-guanazol.

Für die Aufklärung der Struktur unserer Substanz war zunächst wichtig die Beobachtung, daß dem bei 280° stattfindenden Kondensationsprozeß die Bildung von Guanazol vorausgeht.

¹⁾ B. 44, 2713 [1911].

Pellizzari¹⁾ erhielt das Guanazol, $\text{HN}:\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH.NH} \end{array} \text{C}:\text{NH}$, durch 10-stündiges Erhitzen von Dicyandiamid mit Hydrazin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung auf 90°. Auch fand er, daß Guanazol-chlorhydrat mit Dicyandiamid weiter reagiert unter Bildung von Guanazo-guanazol, $\text{HN} \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH}).\text{N}.\text{C}(\text{NH}) \\ \text{C}(\text{NH}).\text{N}.\text{C}(\text{NH}) \end{array} \text{NH}$, aus dem durch Kochen mit Alkalien sauerstoffhaltige Körper, wie z. B. Urazo-guanazol, hervorgehen.

Wir fanden, daß Dicyandiamid, mit dem gleichen Gewicht Hydrazin-hydrat auf dem Wasserbade erhitzt, Ammoniak abspaltet und schließlich in guter Ausbeute das Guanazol liefert. Nach Schmelzpunkt und Analyse, sowie nach den qualitativen Reaktionen: tiefe Rotfärbung mit Eisenchlorid, erbsengrüner Niederschlag mit Kupfersalz, stimmten unsere Präparate vollkommen mit den Angaben von Pellizzari überein.

Bevor die Bildung von Guanazol eintritt, zeigt sich, auch schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Mischung von Dicyandiamid mit Hydrazin-hydrat, eine durch den Luftsauerstoff bewirkte intensive Rotfärbung. Diese beruht höchst wahrscheinlich auf der Reaktion der Cyangruppe —C:N des Dicyandiamides mit dem Hydrazin-hydrat, wodurch ein leicht zum Tetrazin oxydierbares Hydro-tetrazin entsteht. Hierfür spricht die schön blaustichig-rote Farbe des Produktes, sowie die Beobachtung, daß auch andere Nitrile, zumal Benzonitril, mit Hydrazin-hydrat beim Stehen an der Luft Tetrazine liefern.

So fanden wir, daß Benzonitril mit der gleichmolekularen Menge Hydrazin-hydrat in Alkohol bald starke Rotfärbung zeigt. Nach dem Durchleiten von Luft schieden sich schließlich die prächtigen, blaustichig-roten, flachen Prismen von Diphenyl-tetrazin, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{C}.\text{C}_6\text{H}_5$, ab. Schmp. 195°; gef. N 23.73, ber. N 23.92 %. Pinner²⁾ hat dieses Tetrazin zuerst aus dem Benzimidoläther dargestellt.

Auch Acetonitril nimmt in Lösung mit Hydrazin-hydrat an der Luft eine blaustichig-rote Farbe an. Aber es scheidet sich nach einiger Zeit nicht das entsprechende Tetrazin ab, sondern das farblose Methyl-hydrazin-carbimin, $\text{CH}_3.\text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \quad \text{HN} \\ \text{NH} \quad \text{NH} \end{array} \text{C}.\text{CH}_3$, das Curtius aus dem bei 150° erzielten Reaktionsprodukt isoliert hat. Gefunden Schmp. 197°.

¹⁾ G. 21, II, 141; 24, I, 481. L'Orosi 17, 182. Beilstein IV, 1312.

²⁾ A. 297, 221.

Erhitzt man die Mischung von Dicyandiamid mit der 1.2-fach-molekularen Menge Hydrazin-hydrat so lange auf dem Wasserbade, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und steigert dann die Temperatur bis 110° , so erreicht die Ausbeute an Guanazol fast den theoretischen Wert, indem das vorausgehende Tetrazin wieder verschwindet.

Um die günstigsten Bedingungen für die Bildung von Pyroguanazol (früher Melamazin von uns genannt) festzustellen, erhitzen wir das aus Wasser oder Sprit umkrystallisierte Guanazol im Ölbad und prüfen die jeweils mit Kalilauge auftretenden Färbungen. Bis 150° trat nur gelbliche Farbe auf, bei 200° gelblichrot, bei $215-230^{\circ}$ leuchtend rot, bei $235-245^{\circ}$ kirschrot, bei 260° violettrot, bei 270° intensiv blauviolett. Erhitzt man das Chlorhydrat des Guanazols, so zeigen sich die gleichen Färbungen bei nahezu denselben Temperaturen wie die vorhin angegebenen.

Entsprechend dieser qualitativen Übereinstimmung, ergaben quantitativ durchgeführte Versuche, daß sowohl mit der freien Base als auch mit dem Chlorhydrat bei halbstündigem Erhitzen auf 275° die Bildung des in Alkali mit blauvioletter Farbe löslichen Stoffes beendet wird unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak für 1 Mol. Guanazol: gefunden für 135 Tle. Chlorhydrat ($C_2H_5N_3, HCl$) 16.82 und 17.54 Tle. Ammoniak.

Nach dieser Bildungsweise erscheint uns die Benennung Tris-desamido-guanazol oder Pyro-guanazol zweckmäßig.

Zur Darstellung braucht man das Guanazol nicht zu isolieren, sondern man kann direkt aus schwach überschüssigem Hydrazin-hydrat und Dicyandiamid (1.5 Mol. auf 1 Mol.) das Pyroguanazol erhalten. Doch muß man zunächst 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzen und darf erst danach die Temperatur langsam steigern, weil sonst die Reaktion zu stürmisch verlaufen kann.

Auch Biguanid, Guanidin und Melam geben nach dem Erhitzen mit Hydrazin-hydrat auf 275° ähnliche oder vielleicht mit dem Pyroguanazol übereinstimmende Produkte, denn Alkalilauge färbt diese Rückstände tief rotviolett bis blauviolett. Sauerstoffhaltige Amide, wie Harnstoff, Biuret, Dicyandiamidin, liefern nach analoger Behandlung sehr vergängliche blaue bis grüne Färbungen. Mit Methylhydrazin oder Phenylhydrazin und Dicyandiamid, sowie mit Phenylguanazol entstanden keine charakteristisch färbenden Körper.

Zur Reinigung kocht man mit viel Wasser und läßt die eingeeengten Filtrate abkühlen. Der Rückstand gibt bei der gleichen Behandlung mit verdünnter Salzsäure noch etwas Chlorhydrat, aus dem man durch Lösen in heißem Ammoniakwasser und Abdunsten des Ammoniaks das Pyroguanazol krystallisiert erhält: weiße, kugelige Aggregate, die

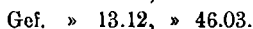
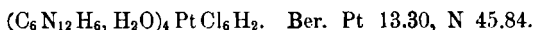
aus doppelbrechenden Fasern bestehen und im polarisierten Licht kreuzartige Aufhellung zeigen.

Die sehr beträchtlichen, in Wasser und verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstände enthalten noch sehr viel Pyroguanazol, wahrscheinlich in höher kondensiertem Zustande. Durch Ausziehen mit verdünnter Alkalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre¹⁾ oder unter einer Ätherschicht und Eindampfen mit Salzsäure gewinnt man den Rest des Pyroguanazols.

Die Mutterlaugen der wäßrigen Auszüge enthalten dann, wenn die Reaktion nicht ganz zu Ende geführt wurde, eine Substanz, die sich in Alkalilaugen mit schön roter Farbe auflöst und nach der Analyse dem blauviolett färbenden, viel beständigeren Pyroguanazol sehr nahe steht.

Für dieses bestätigten unsere neueren Analysen die früheren Resultate, nur ist der Wasserstoffgehalt niedriger zu setzen, entsprechend der Formel $C_6N_{12}H_6$, aq.

Das Chlorhydrat enthält, aus stark salzsaurer Lösung gewonnen, 2 Mol. Salzsäure, aus verdünnter 1 Mol. Salzsäure. Das Chloroplatinat fällt aus der warmen Lösung in 3-proz. Salzsäure durch überschüssiges Platinchlorid beim Erkalten in Gestalt von blaßgelben, faserig aneinander gereihten, doppelbrechenden Flittern aus mit der Zusammensetzung:



0.1860 g Sbst.: 0.0244 g Pt. — 0.1548 g Sbst.: 62.6 ccm N (23°, 760 mm).

Die Acetylierung verläuft nur bei hoher Temperatur und scheint bei 10-stündigem Erhitzen auf 125° mit Essigsäureanhydrid vollständig zu werden. Das nach dem Waschen mit Essigsäureanhydrid und Äther fast farblose, pulverige Produkt löst sich in Kalilauge an der Luft mit braugelber Farbe, die bald olivgrün, moosgrün, rauchbraun und schließlich unter Rückbildung der Ausgangssubstanz intensiv blauviolett wird.



In dem Pyroguanazol sind demnach mindestens 5 Wasserstoffatome acetylierbar, doch gelangt man auf diesem Wege zu keinem tieferen Einblick. Einen solchen gestattet aber die Oxydation in alkalischer Lösung.

II. Verhalten von Pyro-guanazol bei der Oxydation mit Permanganat.

Behandelt man das Pyroguanazol mit heißer alkalischer Permanganatlösung, so werden die drei Guanazolringe bis auf den zentralen Teil wegoxydiert, und es hinterbleibt Cyanursäure.

¹⁾ Unter Luftzutritt wird die blauviolette alkalische Lösung fortschreitend weiter oxydiert; cf. weiter unten.

Bei 20° werden zunächst nur zwei Guanazolringe zerstört, und man erhält das weiter unten zu beschreibende Übergangsglied mit einem Guanazolring $C_4H_4O_2N_6$.

Nun gibt das Guanazol $HN:C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} \text{---} \text{NH} > C:NH$ mit alkalischer Permanganatlösung bei 20° maximal zwei Stickstoffatome ab: N_2 berechnet 28.28%, gefunden 25.92, 26.84, 27.59% N. Es muß demnach 1 Mol. Pyroguanazol $C_6H_6N_{12}$, aq mit alkalischer Permanganatlösung, unter Hinterlassung eines Mol. $C_4H_4O_2N_6$, 4 Atome Stickstoff abgeben, das sind 21.21%; wir fanden 23.44% N nach zwölfstündiger Einwirkung (0.1458 g Subst.: 27.33 ccm N, reduziert).

Die Übereinstimmung bestätigt die Annahme, daß das Pyroguanazol mindestens 2 Guanazolringe enthält.

In heißer, verdünnt-schwefelsaurer Lösung macht Permanganat aus dem Guanazol $C_2N_2H_2$ ebenfalls ziemlich genau 2 Atome Stickstoff frei: berechnet N_2 28.28%, gefunden 29.03 und 29.90% Stickstoff¹⁾. Es wird also auch unter diesen Bedingungen der Hydrazinrest des Guanazols zu freiem Stickstoff oxydiert. Die drei übrigen Stickstoffatome treten als Blausäure und Ammoniak aus.

Wenn nun unser Pyroguanazol nichts anderes als drei kondensierte Guanazolringe enthält, so müssen bei der Zerstörung in heißer, schwefelsaurer Permanganatlösung $3 \times 2 = 6$ Atome Stickstoff pro 1 Mol. $C_6H_6N_{12}$, $H_2O = 31.82\%$ N entwickelt werden. Wir erhielten 33.05% N und 33.62% N.

Über die Art, wie die drei Guanazolringe in dem Pyroguanazol kondensiert sind, gibt die Untersuchung des Rückstandes von der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung Aufschluß.

Das Filtrat vom Mangandioxyd enthält neben einem gelben, weiter unten zu erwähnenden Zwischenprodukt Cyanursäure, die wir aus dem mit Salzsäure abgedampften Filtrat mit heißem Wasser auszogen und als Kupfer-ammonium-salz isolierten. Dieses sehr charakteristische, dunkel rötlich amethystfarbene Salz entspricht vakuumtrocken der Zusammensetzung:



Die durch Schwefelwasserstoff daraus frei gemachte Cyanursäure wurde noch durch das Natriumsalz und durch die Bildung von Cyanursäure beim trocknen Erhitzen identifiziert.

¹⁾ Nach Absorption des mitentwickelten Sauerstoffs mit alkalischer Pyrogallollösung.

Die eingangs gegebene, der symmetrischen Kondensation dreier Guanazolringe entstammende Strukturformel enthält den inneren Kern

$\cdot N \left\langle \begin{array}{c} \ddot{C} - \dot{N} \\ \vdots \quad \vdots \\ \dot{C} - \dot{N} \end{array} \right\rangle C \cdot$; aus dem schließlich die Cyanursäure bzw. Isocyanursäure hervorgeht.

Als Zwischenprodukt dieses oxydativen Abbaues hinterbleibt nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure ein gelbes Pulver, das am besten durch Lösen in heißem Ammoniak und Fällen beim Abdunsten des Ammoniaks gereinigt wird. Es bildet dann ein goldgelbes, aus sehr kleinen doppelbrechenden Blättern bestehendes Pulver, das nach dem Trocknen im Vakuum der Formel $C_4H_4N_6O_2$ entspricht.

0.1138 g Sbst.: 0.116 g CO_2 , 0.0303 g H_2O . — 0.1115 g Sbst.: 48.5 ccm N (26°, 764 mm).

Ber. C 28.57, H 2.35, N 50.00.

Gef. » 27.78, » 2.96, » 49.92, 50.16.

Verdünnte Kalilauge löst mit intensiv goldgelber Farbe und spaltet bei längerem Kochen allmählich gegen 1 Mol. Ammoniak ab. Fehlingsche Lösung bildet zunächst eine dunkelgrüne Mischung, aus der beim Erhitzen ohne Reduktion dunkelbraune Flocken ausfallen. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung liefert die alkalische Lösung ohne Reduktion ein schön rotviolettes bis purpurfarbenes Silbersalz, das nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser und Trocknen im Vakuum dunkelviolett erscheint.

0.1030 g Sbst.: 0.0580 g Ag. — 0.1432 g Sbst.: 27.7 ccm N (28°, 760 mm).

$C_4H_2Ag_2N_6O_2$. Ber. Ag 56.54, N 21.99.

Gef. » 56.31, » 21.87.

Wir haben früher die Analyse dieses Oxydationsproduktes nach der isomeren Formel $C_6H_6N_9O_3$ gedeutet, doch spricht der Nachweis, daß bei der Darstellung aus dem Pyroguanazol pro 1 Mol. 4 Atome Stickstoff austreten, und daß beim Ansäuern des alkalischen Filtrates viel Koblendioxyd entweicht, sowie der schließliche Übergang in Cyanursäure entscheidend für die Annahme, daß hier ein stickstoff- und kohlenstoffärmeres Abbauprodukt des Pyroguanazols vorliegt. Weil das Silbersalz sehr auffallend tief (purpurn) gefärbt ist und kein Ammoniak enthält, schließen wir weiter auf das Vorhandensein zweier saurer Imidogruppen und gelangen so zu der einer Isocyanursäure entsprechenden Strukturformel, $HN \left\langle \begin{array}{c} CO \\ \vdots \\ C(:NH) - N \end{array} \right\rangle C \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} NH \\ \vdots \\ N \end{array} \right\rangle C.OH$.

III. Einwirkung saurer Oxydationsmittel auf Pyroguanazol.

Gegen wäßrige und gegen konzentrierte Säuren ist das Pyroguanazol außerordentlich beständig. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt

auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 170° nicht zersetzend. 20-prozentige Salzsäure spaltet erst nach 24-stündigem Erhitzen auf 170° in Kohlendioxyd, Salmiak und Hydrazin-chlorhydrat. Auch nach Zusatz von Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd tritt in der Hitze bei gewöhnlichem Druck keine tiefer gehende Zersetzung ein, sondern es bilden sich gelbgefärbte Oxydationsprodukte.

Selbst Carosche Säure wirkt nur teilweise oxydierend, wahrscheinlich in der Weise, daß sie die Guanazolgruppen in Oxytriazole überführt. Trägt man nämlich das trockne Pyroguanazol (3 g) in eine abgekühlte Mischung von 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm Perhydrol ein, so erfolgt allmählich Auflösung mit gelber Färbung ohne erhebliche Gasentwicklung. Nach 24 Stunden fällt beim Eingießen in Wasser ein sattgelber Niederschlag aus, der sich in Kalilauge mit leuchtend rotbrauner Farbe löst. Nach dem Abdampfen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, das sich teilweise in Ammoniakwasser löst. Aus dem tief rotgelben ammoniakalischen Filtrat scheidet sich beim Abdunsten des Ammoniaks ein schön gelbes Pulver ab, dessen Analyse annähernd der Formel $C_6N_9O_3H_3, 2NH_3$ entsprach. Genauere Werte gab das aus der Alkalilösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefällte, braune Silbersalz.

0.2326 g Sbst.: 0.1212 g Ag. — 0.1498 g Sbst.: 36 ccm N (28°, 751 mm).

$C_6N_9O_3Ag_3, 3NH_3$. Ber. Ag 52.18, N 27.02.

Gef. » 52.10, » 26.91.

Jodkalium entzieht diesem Silbersalz die färbende Säure und hinterläßt Jodsilber, das sich in Thiosulfat klar auflöst. Es findet also bei der Fällung aus stark alkalischer Lösung keine Reduktion zu metallischem Silber statt. Dagegen liefert die tiefviolette alkalische Lösung von Pyroguanazol mit ammoniakalischer Silberlösung einen grünlich-grauen Niederschlag, der unter Abscheidung von metallischem Silber rasch dunkelgrau wird.

Es sind demnach die reduzierend wirkenden Hydrazintteile durch die Carosche Säure oxydiert worden, aber ohne Zerstörung der Guanazolringe. Denn beim Kochen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung entweichen noch über 15% Stickstoff, und das Guanazol selbst bildet mit wasserstoffsperoxyd-haltiger Schwefelsäure ohne Stickstoffentwicklung eine gelbe Lösung, die mit Kupfersulfat-Natriumacetat noch den charakteristischen erbsengrünen Niederschlag der Ausgangssubstanz liefert.

Weil das Silbersalz in der Färbung der alkalischen Lösung entspricht und Ammoniak enthält, nehmen wir an, daß eine Sauerstoff-

säure vorliegt, die aus drei kondensierten Oxytriazolringen besteht im

Sinne der Teilformel $\cdot N \begin{array}{l} \leftarrow C=N \\ N=C \cdot OH \end{array}$

In diese Körperklasse gehört auch das früher (loc. cit.) aus Pyroguanazol und Königswasser erhaltene und von uns als Ammelinitrat angesprochene Oxydationsprodukt.

Verhalten von Pyro-guanazol gegen Sauerstoff in alkalischer Lösung.

In verdünnter Alkalilauge löst sich das Pyroguanazol bei völligem Luftabschluß oder in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Zinkstaub, Natriumamalgam, Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrosulfit usw. fast farblos auf und wird dann durch Abdampfen mit Salzsäure und Auswaschen mit verdünntem Ammoniakwasser wiedergewonnen. Auch unsere neueren Analysen bestätigen für das so behandelte Präparat die Formel $C_6N_{12}H_6, H_2O$. Ist Luft zugegen, so zeigt sich zunächst eine rauchbraune Tönung, die sehr schnell in ein intensives Blauviolett übergeht. Sehr gut kann man diesen Vorgang verfolgen, wenn man die über Natriumamalgam-Wasserlösung und Salzsäure-Fällung gereinigte Substanz mit Äther überschichtet und dann frisch aus Natrium und Wasser bereitete Lauge zufließen läßt. Es zeigt sich dann über der rauchbraunen Lösung eine blauviolette Zone, die langsam nach unten zu fortschreitet.

Direkte Messungen des Sauerstoffverbrauchs aus der Volumabnahme eines abgesperrten Luftquantums ergaben nur Werte von ca. 1%. Als aber das Chlorhydrat im Nitrometer über Quecksilber mit Lauge unter einem abgemessenen Luftquantum bis zur maximalen Färbung behandelt wurde, zeigte die nachfolgende Analyse des verbliebenen Gases eine starke Verminderung des Sauerstoffgehaltes.

So wurde gefunden, daß das Chlorhydrat, $C_6N_{12}H_6, 2HCl, 1H_2O$ pro 1 Mol. (= 337) nahezu 1 Atom Sauerstoff verbraucht: gefunden 14.5—15.2 g. Dabei tritt allmählich Stickstoff aus, wie die Differenz zwischen der direkten Volumabnahme und der Verminderung des Sauerstoffgehaltes im Gasrest ergab. Dementsprechend zeigt das schließlich mittels Thalliumsulfat gefällte violettschwarze Thalliumsalz einen verminderten Stickstoffgehalt.

0.1256 g Sbst. mit $PbCrO_4 + CuO$ verbrannt: 25.4 ccm N (23°, 761 mm) nach Pyrogallol-Absorption. — 0.2070 g Sbst. im Einschmelzrohr mit NO_3H zerstört, dann TlJ 0.2116 g.

$C_6N_{11}H_3Tl_2O$. Ber. N 23.58, Tl 62.48.

Gef. » 23.39, » 63.00.

Wird die alkalische Lösung heiß bereitet, so tritt noch mehr Stickstoff aus, und man erhält das früher¹⁾ beschriebene Thalliumsalz.

Mit dieser Veränderung sinkt die Anzahl der durch Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen von 5 gegen 2 herunter, doch macht die Oxydation an der Luft nicht bei dem blauviolett gefärbten Stoff Halt, sondern schreitet über bordeauxrote Töne zu Braungelb weiter.

Es ist deshalb nicht möglich, die Natur der Blauviolett färbung klar zu erkennen, doch halten wir es für wahrscheinlich, daß auch hier die Gruppierung $\text{N} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} = \text{N} \\ \text{---} \text{N} \end{array} \text{---} \text{C.OH}$ farbgebend auftritt und die Vertiefung durch die anderen Guanazolringe bewirkt wird.

Dampft man die alkalische Lösung unter Luftzutritt ein, so wird sie tiefbraunrot und gibt dann mit heißem Wasser ein leuchtend braungelbes Filtrat. Der nach dem Abdampfen und Auswaschen mit Salzsäure hinterbleibende, tief orangegelbe Körper löst sich in heißem Ammoniakwasser mit dunkelorangegelber, intensiver Farbe und fällt daraus beim Abdunsten des Ammoniaks als orangegelbes Pulver nieder, dessen leuchtend rotgelbe Alkalilösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung ein rotviolettes Silbersalz von der Formel $\text{C}_4\text{N}_7\text{OH}_3\text{Ag}_2, \text{NH}_3$ ausscheidet.

0.2960 g Sbst.: 0.1610 g Ag. — 0.1340 g Sbst.: 33.2 ccm N (28°, 750 mm).
Ber. Ag 54.27, N 28.14.
Gef. » 54.39, » 28.10.

Schneller und besser gelangt man zu diesem Abbauprodukt durch Oxydation von Pyroguanazol mittels Hydroperoxyd in alkalischer Lösung. Die aus der tief orangegelben Flüssigkeit nach Vorstehendem gewonnene Ammoniakverbindung entspricht nach völligem Trocknen im Vakuum der Zusammensetzung eines sauren Ammoniumsalzes:

0.1720 g Sbst.: 0.1745 g CO_2 , 0.0523 g H_2O . — 0.1214 g Sbst.: 62 ccm N (20°, 759 mm).

$(\text{C}_4\text{N}_7\text{OH}_3)_2, \text{NH}_3$. Ber. C 27.35, H 3.70, N 59.83, NH_3 4.84.
Gef. » 27.50, » 3.38, » 59.50, » 5.07.

Beim Kochen mit schwefelsaurer Permanganatlösung werden 3—4 Atome Stickstoff ausgegeben, also pro 1 Mol. $\text{C}_4\text{N}_7\text{OH}_3$ rund 2 Atome. Daraus darf man auf das Vorhandensein eines Guanazolringes schließen. Da die Färbung der Alkalilösung und des Silbersalzes unverkennbar auf die Analogie mit dem Zwischenprodukt der alkalischen Permanganat-Oxydation hinweisen, erscheint uns die folgende

Strukturformel zulässig: $\text{HN} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} (: \text{NH}) \text{---} \text{NH} \\ \text{---} \text{C} (: \text{NH}) \text{---} \text{N} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{N} \\ \text{---} \text{N} \end{array} \text{---} \text{C.OH}$.

¹⁾ loc. cit. 2716.

Diese enthält einen oxydierten Guanazolring mit Melamin kondensiert, was der auffallenden Beständigkeit des Melamins gegen Alkalien entspricht. Im vorerwähnten rotvioletten Silbersalz sind die beiden Silberatome in die beiden Imidogruppen eingetreten, während das saure Oxytriazol noch Ammoniak bindet.

Als wesentliches Resultat dieser Untersuchung mag der Nachweis gelten, daß Dicyandiamid und Hydrazin-hydrat zunächst Guanazol bilden, und daß dieses unter Ammoniak-Austritt sich weiter kondensiert zu einem bei 300° beständigen, in alkalischer Lösung intensiv violett färbenden Cyanurgebilde.

357. Eug. Bamberger und U. Suzuki: Über Nitro-glyoxim.

[Mitgeteilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 29. Juli 1912.)

Nach den Untersuchungen von Bamberger und Pemsel¹⁾ läßt sich in Aldehydrazonen das mit der Hydrazongruppe verbundene Methin-Wasserstoffatom mittels Amylnitrit durch das Nitroso-Radikal ersetzen. Die auf solchem Wege herstellbaren, neutralen Nitrosoverbindungen lagern sich so leicht in die sauren Azo-oxime um:

$R.CH:N.NH.C_6H_5 \rightarrow R.C(NO):N.NH.C_6H_5 \rightarrow R.C(:N.OH).N:N.C_6H_5$,
daß die Nitroso-aldehydrzone in gewissen Fällen nicht als solche isoliert werden konnten. Durch Oxydation der Nitroso-aldehydrzone erhält man die entsprechenden Nitro-aldehydrzone, $R.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$.

Als wir — in der Absicht, diese Reaktion auf Aldoxime zu übertragen und so die (damals noch unbekannt) Nitroso-oxime²⁾, $R.C(NO):N.OH$, darzustellen — gelegentlich auch die Wirkung von (wahrscheinlich salpetrige Säure enthaltender) Salpetersäure auf Glyoxim studierten, fanden wir, daß dieses unter bestimmten Versuchsbedingungen in eine farblose, wohlkrystallisierte Säure $C_2H_3N_3O_4$ umwandelbar ist, welche gewisse charakteristische Eigenschaften der Nitrosäuren zeigt — insbesondere ihre Fähigkeit, stark farbige

¹⁾ B. 36, 53, 57, 85, 90, 92, 347, 359 [1903].

²⁾ Diese Körperklasse ist inzwischen von Wieland entdeckt und mit dem Namen Nitrosolsäure belegt worden; B. 39, 1480 [1906].