

**178. Fritz Arndt und Bruno Rosenau: Über cyclische Azoxy-Verbindungen. (II. Mitteilung <sup>1</sup>).**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. Juli 1917.)

In der ersten Mitteilung wurde der Übergang von *o*-Nitrophenylguanidin (Formel I) unter Wasserabspaltung durch Einwirkung verdünnten Alkalis in 3-Amino- $\alpha$ -phenotriazin (3-Amino-1.2.4-phenotriazin-1-oxyd) (Formel II), sowie der analoge Übergang von *o*-Nitrophenylharnstoff in die entsprechende 3 Oxy-Verbindung (Formel XI) beschrieben — Reaktionen, durch die einerseits cyclische Azoxy-Verbindungen zum ersten Male erhalten, andererseits ein bequemer Übergang in die Phenotriazinreihe gewonnen wurde. Dieser Ringschluß zwischen Nitro- und Aminogruppe wurde nunmehr noch an weiteren Körpern durchgeführt, nämlich am *o* Nitrophenylthioharnstoff (VII), der dabei in  $\alpha$ -Phenotriazin-mercaptan (3-Mercapto-1.2.4-phenotriazin-1-oxyd) (VIII) übergeht, sowie am *o*-Nitrophenyl-*b*-phenyl-guanidin (XII), aus dem Phenylamino- $\alpha$ -phenotriazin (XIII) entsteht. Der zweitgenannte Fall zeigt, wie selbst ein verhältnismäßig kompliziert gebauter Stoff, in einer von der gewöhnlichen Schreibweise abweichenden, tautomeren Form (XII) reagierend, leicht zwischen  $\cdot\text{NO}_2$  und  $\cdot\text{NH}_2$  Wasser abspaltet. — Ebenso wie früher für das Amino- $\alpha$ -phenotriazin beschrieben, sind auch diese neuen cyclischen Azoxyverbindungen leicht zu den entsprechenden cyclischen Hydrazokörpern reduzierbar, welche letztere sich dann sehr schnell zu den cyclischen Azokörpern, d. h. den entsprechenden gewöhnlichen Phenotriazin-Derivaten, oxydieren. Dasselbe Verhalten wurde auch für das schon früher beschriebene Oxy- $\alpha$ -phenotriazin (XI), sowie für den Methyläther des Mercaptans VIII festgestellt.

Was die den genannten Ringschluß-Reaktionen zu unterwerfenden Ausgangsstoffe betrifft, so kann *o*-Nitrophenylthioharnstoff, wie früher angegeben, nicht aus *o*-Nitranilin-chlorhydrat und Bleirhodanid gewon-

<sup>1</sup>) Diese Untersuchungen bilden die Fortsetzung der in Bd. 46 dieser Berichte (1913) S. 3522ff mitgeteilten Arbeit und wurden 1913—1914 ausgeführt. Eine Veröffentlichung unterblieb damals, weil noch eine weitere Fortführung geplant war. Da eine solche aber infolge des Krieges und meiner Berufung nach Konstantinopel vorläufig nicht in Frage kommt, so seien die Ergebnisse hier mitgeteilt. — Eine zusammenhängende Darstellung des Inhaltes beider Mitteilungen findet sich in der Doctor-Dissertation von B. Rosenau: »Über negativ substituierte Guanidine, sowie über cyclische Azoxy-Verbindungen der Triazin-Reihe«, Breslau 1915. F. Arndt.

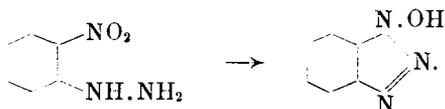
nen werden, da bei der allein wirksamen Aufschließung des Reaktionsgemisches durch Alkalilauge stets unter Entschwefelung durch das anwesende Blei direkt *o*-Nitrophenyl-cyanamid entsteht, und auch dieses nur in schlechter Ausbeute. Dagegen konnte *o*-Nitrophenylthioharnstoff nunmehr leicht durch Anlagerung von Ammoniak in alkoholischer Lösung an *o*-Nitro-phenylsenfö (IX) dargestellt werden; *o*-Nitro-phenylsenfö seinerseits entsteht glatt und in guter Ausbeute aus *o*-Nitranilin und Thiophosgen. Da ferner *o*-Nitrophenylthioharnstoff mit Leichtigkeit durch Entschwefelung quantitativ in *o*-Nitrophenyl-cyanamid (X) übergeht, so ist auch dieser letztere Stoff, sowie der durch Kochen mit verdünnter Säure daraus zu gewinnende *o*-Nitrophenyl-harnstoff nunmehr leicht zugänglich. — *a-o*-Nitrophenyl-*b*-phenyl-guanidin (XII) kann nicht aus *o*-Nitranilin und Phenylcyanamid gewonnen werden (siehe unten), ebensowenig aus *o*-Nitrophenylcyanamid und Anilin, wobei dunkel gefärbte, komplizierte Produkte entstehen; vielmehr wurde es erhalten durch Behandeln von *a-o*-Nitrophenyl-*b*-phenyl-thioharnstoff (XV) mit Quecksilberoxyd in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung. Der genannte Thioharnstoff entsteht durch Erwärmen von *o*-Nitro-phenylsenfö mit Anilin unter katalytischer Mitwirkung einer Spur Salzsäure. —

Um die durch die Ringschluß-Reaktionen zugänglich gewordenen cyclischen Azoxyverbindungen weiter auf ihre Analogie mit den gewöhnlichen offenen Azoxyverbindungen zu prüfen, wurde untersucht, ob sich erstere auch durch Oxydation der entsprechenden Azoverbindungen (hier also der betreffenden gewöhnlichen Phentriazin-Derivate) mittels Wasserstoffsperoxyds erhalten ließen, wie dies von Angeli<sup>1)</sup> für offene Azoxyverbindungen festgestellt wurde. Da ferner in den in Frage kommenden Phentriazin-Derivaten die beiden Seiten der im Ringe stehenden N = N-Gruppe natürlich nicht gleichwertig sind, so lag die Möglichkeit vor, auf diese Weise zu Azoxyverbindungen zu gelangen, die sich von den durch Ringschluß erhaltenen dadurch unterscheiden, daß das andere N-Atom der Azogruppe Träger des Azoxy-Sauerstoffs ist, und so die Richtigkeit der Angeli'schen Formulierung (siehe erste Mitteilung) auch für cyclische Azoxyverbindungen darzutun. In den beiden zur Untersuchung geeigneten Fällen, nämlich bei Behandlung des 3-Amino-1.2.4-phentriazins (III) und des 3-Phenylamino-1.2.4-phentriazins (XIV) mit starkem Wasserstoffsperoxyd in Eisessiglösung, trat tatsächlich eine solche Oxydation ein, deren einheitliches, faßbares Endprodukt sich in seinen Eigenschaften und teilweise auch im chemischen Verhalten jeweils von dem

<sup>1)</sup> Angeli, R. A. L. [5] 22, 1, 201 ff.

durch Ringschluß erhaltenen cyclischen Azoxykörper (II bzw. XIII) unterschied, jedoch in seiner Zusammensetzung mit ihm übereinstimmte und auch ebenso mit Leichtigkeit zu demselben gewöhnlichen Phentriazin-Derivat reduzierbar war. Man muß also annehmen, daß bei dieser Oxydation nicht das 1-ständige, sondern das 2-ständige N-Atom ein O-Atom aufgenommen hat (V und XVI), und demnach hier zwei Fälle der genannten Isomerie innerhalb der ringständigen Azoxygruppe vorliegen. —

Ein Ringschluß zwischen einer Amino- und einer o-ständigen Nitrogruppe ist schon in einem Falle früher beobachtet worden, nämlich von Nietzki<sup>1)</sup>, der aus *o*-Nitrophenyl-hydrazin durch Einwirkung verdünnten Alkalis das »Azimidol« erhielt:

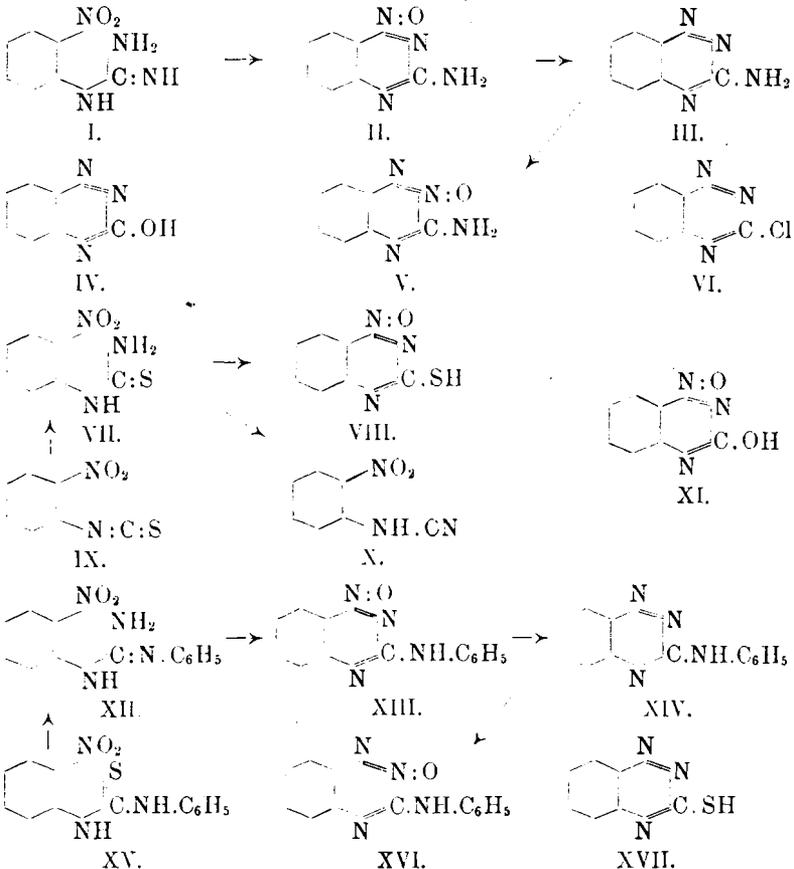


Jedoch liegen die Verhältnisse hier anders: einmal nämlich handelt es sich hier nicht um eine wahre, am Kohlenstoff haftende Aminogruppe, sondern um die viel reaktionsfähigere Hydrazinogruppe, welche, wie u. a. Angeli zeigte, ganz allgemein mit Nitrogruppen zu reagieren vermag, auch wenn dabei kein Ringschluß stattfindet. Zweitens geht hier gleichzeitig mit dem Wasseraustritt eine Umlagerung der Bindungen vor sich, so daß das Azimidol gar nicht als cyclische Azoxyverbindung, sondern, wie aus der Formel ersichtlich, als cyclisches Hydroxylamin anzusprechen ist. Daß in ihm tatsächlich alle Stickstoffatome dreiwertig sind, geht daraus hervor, daß es durch Reduktionsmittel nicht verändert wird, während für die cyclischen Azoxyverbindungen gerade, wie oben erwähnt, die leichte Reduzierbarkeit der Azoxy- zur Azogruppe charakteristisch ist.

Einige einfache Phentriazin-Derivate, die sich aus dem früher beschriebenen Amino-phentriazin oder den neu durch Ringschluß gewonnenen Phentriazinoxinen leicht gewinnen lassen, sind im experimentellen Teil beschrieben (z. B. IV, VI, XVII u. a.). — Endlich wurde die in der ersten Mitteilung angegebene Darstellungsweise stärker negativ substituierter Guanidine durch Behandeln des entsprechenden Amins mit überschüssigem Cyanamid und konzentrierter Salzsäure, welche die Gewinnung von *o*-Nitrophenylguanidin ermöglichte, allgemeiner auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Es wurde festgestellt, daß selbst sehr schwach basische Amine auf diese Weise mit freiem Cyanamid zum Guanidin zusammentreten, vorausgesetzt, daß

<sup>1)</sup> Nietzki, B. 27, 3381 [1894].

das Amin überhaupt noch zur Salzbildung befähigt ist und in geschmolzenem Cyanamid oder einem gemeinsamen indifferenten Lösungsmittel einigermaßen löslich ist. So wurden die drei Nitrophenylguanidine,  $\beta$ -Naphthyl-guanidin und  $\alpha, \alpha$ -Diphenyl-guanidin mit Leichtigkeit dargestellt, während *o*-Nitro-diphenylamin und  $\alpha$ -Amino-anthraquinon, aus den genannten Gründen, nicht mehr mit Cyanamid reagieren. Weniger allgemein anwendbar ist die Reaktion bei substituierten Cyanamiden: z. B. Phenyl-cyanamid und Benzoyl-cyanamid vermögen zwar mit Anilin, *m*- und *p*-Nitranilin leicht zu den entsprechenden Guanidinen zusammenzutreten, nicht aber mit *o*-Nitranilin. Vermutlich liegen hier sterische Hinderungsgründe vor. — Die neu gewonnenen Guanidine sind am Schluß des experimentellen Teils kurz beschrieben.



## Experimentelles.

Amino- $\beta$ -phentriazoxin (3-Amino-1.2.4-phentriazin-2-oxyd)  
(Formel V).

Amino-phentriazin (Formel III, siehe erste Mitteilung) wurde in möglichst wenig kaltem Eisessig gelöst, das gleiche Volumen 30-prozentigen Wasserstoffsperoxyds hinzugefügt und die klare Lösung 3 Tage stehen gelassen. Dabei schied sich allmählich in reichlicher Menge ein aus charakteristischen, büschelförmig angeordneten, gelben Nadeln bestehender Niederschlag aus. Obschon dieser einheitlich erschien, wurde er, um eventuell in untergeordneter Menge beigemengtes unverändertes Aminophentriazin und Amino- $\alpha$ -phentriazoxin (mit dessen gleichzeitiger Bildung gerechnet werden mußte) zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, in welcher der Hauptniederschlag unlöslich ist; dann wurde dieser aus Alkohol umkristallisiert und so gelbe, weiche Nadeln vom Schmp.  $187^{\circ}$  erhalten. Das Produkt zeigte dieselbe Zusammensetzung wie das früher beschriebene Amino- $\alpha$ -phentriazoxin, ist jedoch von diesem nicht nur in Aussehen und Schmelzpunkt (bei der  $\alpha$ -Verbindung  $269^{\circ}$ ) verschieden, sondern auch viel schwächer basisch: es ist in verdünnten Säuren unlöslich, in konzentrierten viel schwerer, in Alkohol leichter löslich als die  $\alpha$ -Verbindung. Die schwächere Basizität deutet auch auf eine größere Nachbarschaft des O-Atoms an der Aminogruppe.

0.1375 g Sbst.: 0.2620 g CO<sub>2</sub>, 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.1011 g Sbst.: 30.9 ccn N ( $21^{\circ}$ , 755 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 51.8, H 3.7, N 34.6.  
Gef. » 52.0, » 3.9, » 34.7.

Wird die Verbindung mit verdünnter Natronlauge gekocht, so geht sie unter Stickstoff-Entwicklung langsam in Lösung; beim Ansäuern wird nichts wieder ausgefällt. Worin diese völlige Umwandlung besteht, konnte nicht ermittelt werden; vermutlich wird der Ring aufgespalten, denn anders wäre die Stickstoff-Entwicklung und die leichte Löslichkeit der entstehenden Produkte nicht erklärlich. Wird zu der alkalischen Lösung Silberammoniaksalz-Lösung gegeben, so fällt ein schwach rotes Silbersalz aus, dessen Silbergehalt keinen Aufschluß gab, jedoch ebenfalls auf eine Verkleinerung des Moleküls hindeutet.

0.1730 g Sbst.: 0.0830 g Ag.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 40.1. Gef. Ag 48.0.

Die leichte Angreifbarkeit durch heißes, verdünntes Alkali ist ein wesentlicher Unterschied gegen die  $\alpha$ -Verbindung, welche, ebenso wie Amino-phentriazin, gegen Alkali völlig beständig ist. — Daß der Körper aber trotzdem ein einfaches Anlagerungsprodukt eines O-Atoms

an Amino-phentriazin ist, geht daraus hervor, daß er durch Zinn und Salzsäure genau wie die  $\alpha$ -Verbindung zu Dihydro-amino-phentriazin reduziert wird, das dann, wie früher beschrieben, zu Amino-phentriazin sich oxydiert. Die obige Formel V für den Körper erscheint also, schon wegen der Analogie mit der Bildung offener Azoxyverbindungen, als gut gestützt. Auffällig ist, daß sich bei der Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd anscheinend ausschließlich die  $\beta$ -Verbindung bildet. —

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf Amino-phentriazin (Formel III).

Diese verläuft je nach den Versuchsbedingungen etwas verschieden. Der Hauptmenge nach tritt, namentlich in schwefelsaurer Lösung und in der Kälte, Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch OH ein, und Oxy-phentriazin (IV) fällt aus. Daneben bildet sich, namentlich in der Wärme, durch Einwirkung salpetriger Säure auf bereits gebildetes Oxy-phentriazin ein braunes, unlösliches Pulver unbekannter Zusammensetzung. Beim Arbeiten in salzsaurer Lösung tritt das Ausfallen von Oxy-phentriazin meist zurück und erst in der Wärme ein Niederschlag auf, der dann größtenteils aus dem braunen Pulver besteht. Außerdem tritt in sehr geringer Menge Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Cl ein; das gebildete Chlor-phentriazin (VI) ist dem in der Kälte ausfallenden Niederschlag beigemischt bzw. kann der Lösung durch Ausäthern entzogen werden. Die Ausbeute an Chlor-phentriazin kann etwas erhöht und regelmäßiger gestaltet werden, wenn man der Lösung vorher ein wenig Kaliumferro- und -ferricyanid zusetzt; gleichzeitig wird dadurch auch das Ausfallen von Oxy-phentriazin begünstigt. Ist beim Arbeiten in salzsaurer Lösung gleichzeitig Bromwasserstoff zugegen, so bildet sich an Stelle des Chlorproduktes die entsprechende Bromverbindung, jedoch in nicht größerer Menge.

#### 3-Oxy-1.2.4-phentriazin (Formel IV).

1 g Amino-phentriazin wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die gut eiskühlte Lösung tropfenweise mit einer Lösung von  $\frac{1}{2}$  g Natriumnitrit versetzt. Bei jedem Zusatz tritt Stickstoff-Entwicklung ein, und nach einiger Zeit scheidet sich ein dunkelgelber Niederschlag von Oxy-phentriazin aus. Ausbeute 0.9 g. Aus Wasser krystallisiert es in gelblich braunen Nadelchen, die unter Aufschäumen bei 209—210° schmelzen. Leicht löslich in Alkali, unlöslich in Alkohol und Äther.

0.1514 g Sbst.: 0.3162 g  $\text{CO}_2$ , 0.0497 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1018 g Sbst.: 25.6 ccm N (19°, 749 mm, 33-proz. KOH).

$C_7H_5N_3O$ . Ber. C 57.1, H 3.4, N 28.6.

Gef. » 57.0, » 3.7, » 28.6.

Wird das Filtrat vom Oxy-phentriazin gekocht, so scheidet sich allmählich ein in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches, in Alkali mit dunkelbrauner Farbe lösliches braunes Pulver ab, dessen Menge etwa 0.1 g beträgt. Auch bereits isoliertes Oxy-phentriazin geht beim Kochen mit Salzsäure und Natriumnitrit in dies braune Pulver über, dessen Konstitution aus mehreren, gut übereinstimmenden Analysen nicht hervorgeht.

0.1101 g Sbst.: 0.2252 g  $CO_2$ , 0.0404 g  $H_2O$ . — 0.1021 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 751 mm, 33-proz. KOH).

Gef. C 55.8, H 4.1, N 23.5.

Oxy-phentriazin kann auch durch Reduktion von Oxy-phentriazoxin (XI) erhalten werden, ohne daß die OH-Gruppe dadurch angegriffen würde:

Zu 1 g Oxy-phentriazoxin wird wenig Wasser, Zinn und etwas konzentrierte Salzsäure zugefügt, worauf beim Erwärmen lebhafte Reaktion eintritt. Die fast farblos gewordene Flüssigkeit wird noch heiß vom Zinn abgegossen; beim Erkalten scheidet sich ein weißes Zinn-doppelsalz aus. Dieses wird in wenig doppeltnormaler Natronlauge gelöst und mit Salzsäure angesäuert, worauf sich, unter gleichzeitiger Oxydation durch Luftsauerstoff, Oxy-phentriazin als gelber Niederschlag abscheidet und mit dem auf obigem Wege erhaltenen identifiziert werden kann.

### 3-Chlor-phentriazin (Formel VI).

Die üblichen Methoden zum Ersatz der  $NH_2$ -Gruppe durch Cl versagten hier. Chlor-phentriazin wird am besten auf folgende Weise gewonnen:

Amino-phentriazin wird in soviel doppeltnormaler Salzsäure gelöst, daß sich beim Erkalten kein Chlorhydrat ausscheidet, wenig Kaliumferro- und Kaliumferricyanid-Lösung zugesetzt und unter Eiskühlung Natriumnitritlösung zugetropft. Es scheidet sich reichlich Niederschlag aus, der auf Ton getrocknet und mit Petroläther extrahiert wird. Beim Verdunsten des Petroläthers krystallisiert Chlor-phentriazin in gelben, glänzenden Blättchen. Ausbeute etwa 10 %. Schmp. 100—101°; erregt Brennen auf der Haut und riecht ähnlich wie nicht-substituiertes 1.2.4-Phentriazin, jedoch stechender.

0.1195 g Sbst.: 0.2235 g  $CO_2$ , 0.0290 g  $H_2O$ , 0.0255 g Cl.

$C_7H_4N_3Cl$ . Ber. C 50.3, H 2.4, Cl 21.4.

Gef. » 51.0, » 2.7, » 21.3.

## 3-Brom-phentriazin.

Bildet sich an Stelle von Chlor-phentriazin, wenn bei dem zuletzt beschriebenen Versuch reichlich Bromkalium zugesetzt wird. Schmp. 122°. Dem Chlor-phentriazin ähnlich.

0.1290 g Sbst.: 0.1882 g CO<sub>2</sub>, 0.0254 g H<sub>2</sub>O, 0.0490 g Br.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br. Ber. C 40.0, H 1.9, Br 38.1.

Gef. » 39.8, » 2.2, » 38.0.

*o*-Nitro-phenylsenföl (Formel IX).

20 g Thiophosgen werden mit 22 g *o*-Nitranilin etwa 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht und die ganze Masse eine dunkle, homogene Flüssigkeit bildet. Darauf wird in die noch warme Flüssigkeit vorsichtig die zehnfache Menge Äther gegeben, tüchtig durchgeschüttelt und filtriert. Auf dem Filter bleiben ca. 4 g eines in Äther unlöslichen Rückstandes. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt das *o*-Nitro-phenylsenföl zunächst als braunes Öl zurück, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Ausbeute 27 g. Aus sehr wenig Eisessig in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 73—74° krystallisierbar. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Eisessig.

0.1530 g Sbst.: 0.2608 g CO<sub>2</sub>, 0.0346 g H<sub>2</sub>O, 0.2008 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 46.7, H 2.2, S 17.8.

Gef. » 46.5, » 2.5, » 18.0.

Nach längerem Stehen zeigt das Senföl sich mit geringen Mengen eines in Äther unlöslichen Produktes durchsetzt, das aus Eisessig in gelblich braunen Nadelchen krystallisiert und bei 189—190° schmilzt.

0.1531 g Sbst.: 0.2807 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O. — 0.1764 g Sbst.: 0.2029 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.0989 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 755 mm, 33-proz. KOH).

Gef. C 50.0, H 3.66, S 15.8, N 18.0.

*o*-Nitrophenyl-thioharnstoff (Formel VII).

Eine konzentrierte alkoholische Ammoniaklösung wird vorsichtig bis zum Sieden erwärmt und dann gepulvertes *o*-Nitro-phenylsenföl so lange zugegeben, als es sich bei weiterem Erwärmen leicht löst und die Lösung noch schwach ammoniakalisch ist. Nach dem Erkalten fügt man das gleiche Volumen Äther hinzu, worauf der Thioharnstoff sehr langsam auskrystallisiert. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert bildet er durchsichtige, gelbe Krystalle vom Schmp. 136°. In Äther etwas löslich, leicht in Alkali mit hellroter Farbe.

0.1341 g Sbst.: 24.8 ccm N (20°, 758 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 21.3. Gef. N 21.2.

*o*-Nitrophenyl-thioharnstoff wird durch alkoholisches Alkali beim Kochen entschwefelt, indem sich wohl intermediär Nitrophenyl-äthylisothioharnstoff bildet, der sich dann leicht in Nitrophenyl-cyanamid und Äthylmercaptan spaltet<sup>1)</sup>. Viel leichter erfolgt die Entschwefelung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Thioharnstoff in kaltem Alkali löst und Mercurisalzlösung im Überschuß zusetzt. Man filtriert vom Mercurisulfid ab und gibt verdünnte Salzsäure zu, wobei *o*-Nitrophenyl-cyanamid (X) quantitativ ausfällt. Dessen Eigenschaften und Überführung in *o*-Nitrophenyl-harnstoff siehe vorige Mitteilung; die dort angegebene Darstellungsweise des Cyanamids kommt jetzt natürlich nicht mehr in Betracht.

$\alpha$ -Phentriazoxin-mercaptan (Formel VIII).

5 g *o*-Nitrophenyl-thioharnstoff werden in verdünnter Natronlauge gelöst und einige Minuten gekocht, wobei die rote Farbe der Lösung viel tiefer wird. Nach dem Abkühlen wird durch schnellen Zusatz kalter, verdünnter Salzsäure angesäuert, worauf sich Phentriazoxinmercaptan als schön dunkelroter, dichter, flockiger Niederschlag abscheidet. Die Lösung über dem Niederschlag wird fast farblos. Ausbeute 4 g.

Ist dagegen beim Kochen mit Alkali Alkohol zugegen, so tritt kein Ringschluß, sondern Entschwefelung zum Nitrophenyl-cyanamid ein.

Das Mercaptan krystallisiert aus viel Alkohol in dunkelroten Nadelchen vom Schmp. 184°. Unlöslich in Äther, schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkali und Ammoniak mit tiefroter Farbe.

0.1277 g Sbst.: 0.2192 g CO<sub>2</sub>, 0.0323 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 46.9, H 2.8.

Gef. » 46.8, » 2.8.

In Lösung oxydiert sich das Mercaptan leicht zum

Disulfid.

Löst man das Mercaptan in wenig kaltem Ammoniak und fügt Kaliumferricyanid-Lösung hinzu, so fällt das Disulfid sofort aus. Gelbe Kryställchen aus viel Eisessig, Schmp. 205°, alkaliumlöslich.

0.1644 g Sbst.: 0.2851 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 47.2, H 2.2.

Gef. » 47.3, » 2.5.

<sup>1)</sup> Siehe A. 384, 322 [1911].

## 3-Phentriazin-mercaptan (Formel XVII).

Das Phentriazoxin-mercaptan wird in verdünnter Natronlauge gelöst, bei guter Kühlung vorsichtig Zinkstaub zugegeben und filtriert. Aus dem Filtrat wird durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure das Phentriazin-mercaptan als schmutzig-grüner Niederschlag gefällt und mit Wasser und Alkohol ausgekocht, wobei es die Mischfarbe verliert und gelblich wird. Schmp. 208—209°. Nicht umkrystallisierbar. In Alkali und Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe löslich.

0.1024 g Sbst.: 0.1919 g CO<sub>2</sub>, 0.0334 g H<sub>2</sub>O. — 0.1507 g Sbst.: 0.2181 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 51.5, H 3.1, S 19.7.

Gef. » 51.1, » 3.6, » 19.9.

## Phentriazoxin-mercaptan-methyläther.

Durch Behandeln der heißen, nötigenfalls von Disulfid abfiltrierten Alkalilösung des Mercaptans mit Dimethylsulfat gewonnen. Grünlich-gelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. 123°. Löslich in Alkohol und Äther.

0.1185 g Sbst.: 0.2166 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub>S. Ber. C 49.7, H 3.6.

Gef. » 49.8, » 3.9.

## Phentriazin-mercaptan-methyläther.

Wird der Phentriazoxin-mercaptan-methyläther mit konzentrierter Salzsäure und etwas Wasser übergossen und wenig Zinn zugefügt, so geht er mit dunkelbrauner Farbe in Lösung; beim Erwärmen wird die Lösung fast farblos. Man gießt noch heiß vom Zinn ab und fügt Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Stannioxyds zu, wobei zunächst die weiße Dihydroverbindung des Äthers sich ausscheidet, die sich schon an der Luft zum gelben Phentriazin-mercaptan-methyläther oxydiert. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln. Schmp. 104°. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig; schwer in Wasser.

0.1012 g Sbst.: 21.1 ccm N (20°, 758 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 23.7. Gef. N 23.9.

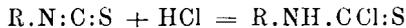
*o*-Nitro-*a,b*-diphenyl-thioharnstoff (Formel XV).

Wurde reines Nitrophenyl-senföl mit Anilin in geringem Überschuss auf dem Wasserbad erwärmt, so wirkten beide nicht auf einander ein. Wurde auf höhere Temperatur erhitzt und dann, zur Entfernung unveränderten Anilins, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so hinterblieb ein fester Rückstand, der sich aber als der gewöhnliche *a,b*-Diphenylthioharnstoff erwies. Dessen Bildung ist offenbar so zu erklären, daß zunächst Nitrophenylsenföl und Anilin zu dem gewünsch-

ten Nitro-diphenyl-thioharnstoff zusammentreten, der sich aber bei der höheren Temperatur sogleich spaltet in Nitränilin und Phenylsenföl, dessen Geruch deutlich wahrnehmbar war, und daß dies Phenylsenföl dann mit unverändertem Anilin zu Diphenyl-thioharnstoff, der gegen Wärme beständiger ist, sich vereinigt.

Um nun die Vereinigung von Nitro-phenylsenföl und Anilin schon bei Wasserbad-Temperatur, bei der eine Spaltung des Kondensationsproduktes in anderem Sinne noch nicht eintritt, durchzuführen, genügt es, für Anwesenheit einer Spur Salzsäure zu sorgen, z. B. indem man dem Gemisch äquivalenter Mengen Nitro-phenylsenföl und Anilin eine kleine Messerspitze salzsaures Anilin zusetzt. Das Gemisch wird dann vorsichtig auf dem Wasserbad zusammenschmolzen, noch einige Minuten bei Wasserbad-Temperatur erhalten, dann wieder mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und der ausgeschiedene feste, braune Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so reinen *o*-Nitro-*a, b*-diphenyl-thioharnstoff in guter Ausbeute.

Die »pseudokatalytische« Wirkung einer Spur von Salzsäure ist wesentlich so zu erklären, daß sich diese zunächst an das Senföl anlagert:



und daß dies Chlorid dann unter Wiederabspaltung von Salzsäure mit dem Anilin reagiert u. s. f.

*o*-Nitro-diphenyl-thioharnstoff bildet gelbe Krystalle aus Eisessig; Schmp. 142°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkali, schwerer in Ammoniak.

0.1301 g Sbst.: 17.8 ccm N (19°, 750 mm, 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{11}O_2N_3S$ . Ber. N 15.4. Gef. N 15.6.

*o*-Nitro-*a, b*-diphenyl-guanidin (Formel XII).

*o*-Nitro *a, b*-diphenyl-thioharnstoff wird in konzentrierter alkoholischer Ammoniaklösung unter Erwärmen gelöst und mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd einige Minuten gekocht. Man filtriert dann vom Quecksilbersulfid und unverändertem Quecksilberoxyd ab und verdünnt das Filtrat mit dem dreifachen Volumen Wasser. Dabei scheidet sich das Guanidin zunächst als rötliches Öl ab, das nach längerem Stehen unter häufigem Umschütteln in gelben Nadelchen krystallisiert. Aus Alkohol umkrystallisierbar, Schmp. 115°. Leicht löslich in verdünnten Säuren, schwerer in Alkohol und Äther.

0.1372 g Sbst.: 0.3059 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.

$C_{13}H_{12}O_2N_4$ . Ber. C 60.9, H 4.7.

Gef. » 60.8, » 5.1.

3-Phenylamino- $\alpha$ -phentriazoxin

(3-Phenylamino-1.2.4-phentriazin-1-oxyd) (Formel XIII).

Das *o*-Nitro-*a,b*-diphenyl-guanidin wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natronlauge in großem Überschuß als ölige Trübung wieder ausgefällt und gekocht. Es geht jetzt wieder in Lösung; die Flüssigkeit wird bei weiterem Erhitzen dunkelbraun. Nach einigem Kochen (etwas länger als beim *o*-Nitrophenyl-guanidin) fällt Phenylamino- $\alpha$ -phentriazoxin in fast quantitativer Ausbeute als gelber, flockig-krystallinischer Niederschlag aus. Aus Alkohol krystallisiert es in orangeroten Nadelchen vom Schmp. 197°. In verdünnten Säuren unlöslich; in konzentrierter Salzsäure viel schwerer löslich als Amino- $\alpha$ -phentriazoxin. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1559 g Sbst.: 0.3755 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 65.5, H 4.2.

Gef. » 65.7, » 4.5.

## 3-Phenylamino-phentriazin (Formel XIV).

Das Phenylamino- $\alpha$ -phentriazoxin wird in der wiederholt geschilderten Weise durch Zinn und konzentrierte Salzsäure in der Wärme reduziert; es geht dabei in Lösung, die bald farblos wird und nach Übersättigen mit Natronlauge zunächst wieder die weiße Dihydrobase ausfallen läßt, die sich aber an der Luft in Gegenwart des Alkalis alsbald zu gelbem Phenylamino-phentriazin oxydiert. Dieses krystallisiert aus Alkohol in orangefarbenen Nadelchen vom Schmp. 197°. Die Übereinstimmung im Schmelzpunkt mit dem nicht reduzierten Phenylamin-phentriazoxin ist eine zufällige: der Mischschmelzpunkt beider wurde 20° tiefer gefunden. In verdünnten Säuren, im Gegensatz zu der Azoxyverbindung, löslich; ebenso in Alkohol und Äther.

0.1232 g Sbst.: 0.3164 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O.C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 70.3, H 4.5.

Gef. » 70.0, » 4.8.

3-Phenylamino- $\beta$ -phentriazoxin

(3-Phenylamino-1.2.4-phentriazin-2-oxyd) (Formel XVI).

Das Phenylamino-phentriazin wird in möglichst wenig kaltem Eisessig gelöst und etwa das gleiche Volumen 33-prozentigen Wasserstoffsperoxyds hinzugegeben. Dabei fällt das Phenylamino-phentriazin teilweise wieder aus. Im Laufe des Oxydationsprozesses, der den gelösten Anteil umwandelt, geht der ungelöste allmählich in Lösung, bis nach 1—2 Tagen Phenylamino- $\beta$ -phentriazoxin in gelben, glänzenden Blättchen sich ausscheidet. Aus Alkohol krystallisierbar; Schmp. 163°. Von der  $\alpha$ -Verbindung durchaus verschieden.

0.1244 g Sbst.: 25.7 ccm N (21°, 759 mm, 33-proz. KOH).

$C_{13}H_{10}ON_4$ . Ber. N 23.5. Gef. N 23.6.

### Negativ substituierte Guanidine.

Die im Folgenden beschriebenen Guanidine wurden, wenn nichts anderes bemerkt, analog wie *o*-Nitrophenyl-guanidin<sup>1)</sup> dargestellt. Nur hat man nicht nötig, sie als Nitrat zu isolieren, sondern sie können aus dem Reaktionsgemisch von Amin, Cyanamid und konzentrierter Salzsäure, nach dem Erkalten und geeignetenfalls Verdünnen und Filtrieren, direkt mit Natronlauge krystallinisch gefällt werden. Ausbeute, auf Amin berechnet, meist nahezu quantitativ.

Das früher erwähnte Kondensationsprodukt, das sich aus Cyanamid und diesem durch Polymerisation beigemengten Dicyandiamid mit Salzsäure bildet und mit verdünnter Salpetersäure als äußerst schwerlösliches Nitrat ausfällt, erwies sich als nicht einheitlicher Natur. Da es in verdünntem Alkali leicht löslich ist, so verursacht es bei Isolierung des betreffenden Guanidins durch Fällen mit Natronlauge keine Störung. Soll dagegen das Guanidin als Nitrat isoliert werden (*o*-Nitrophenyl-guanidin), so tut man besser, das zu verwendende Cyanamid vorher durch Umlösen aus Äther von Dicyandiamid zu befreien. Übrigens hält sich Cyanamid, falls es dauernd im Eisschrank aufbewahrt wird, monatelang, ohne daß merkliche Mengen Dicyandiamid sich bilden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist in besonders hohem Grade von der Temperatur abhängig.

#### *m*-Nitrophenyl-guanidin.

Gelbe Blättchen aus Essigester. Schmp. 145°. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Essigsäure, schwer in Wasser und Äther.

0.1218 g Sbst.: 0.2979 g CO<sub>2</sub>, 0.0505 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_8O_2N_4$ . Ber. C 46.7, H 4.4.

Gef. » 46.5, » 4.6.

Das Nitrat fällt aus essigsaurer Lösung mit verdünnter Salpetersäure als weißer Niederschlag; aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 203°.

0.1177 g Sbst.: 29.8 ccm N (19°, 757 mm, 33-proz. KOH).

$C_7H_8O_5N_5$ . Ber. N 28.8. Gef. N 29.0.

#### *p*-Nitrophenyl-guanidin.

Orangerote Blättchen aus Essigester, Schmp. 188°. Eigenschaften wie bei der *m*-Verbindung. Nitrat und Sulfat weiß und schwer löslich.

0.1627 g Sbst.: 0.2780 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O.

$C_7H_8O_2N_4$ . Ber. C 46.7, H 4.4.

Gef. » 46.6, » 4.6.

<sup>1)</sup> B. 46, 3525 [1913].

*a,a*-Diphenyl-guanidin,  $(C_6H_5)_2N.C(:NH)(NH_2)$ .

2 g Diphenylamin werden mit 2 g Cyanamid zusammengeschmolzen, soviel Alkohol zugegeben, daß eine homogene Flüssigkeit entsteht, und etwas konzentrierte Salzsäure zugegossen, worauf lebhafte Reaktion eintritt. Da das Diphenylamin sich auch mit großem Überschuß von Cyanamid nicht vollständig umsetzt, so fügt man soviel Wasser zu, daß das unveränderte Diphenylamin durch Hydrolyse vollständig ausfällt, und saugt ab. Aus dem Filtrat wird durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge das *a,a* Diphenyl-guanidin als weißer Niederschlag ausgefällt. Ausbeute 75 %. Löslich in verdünnter Essigsäure. Aus Essigester umkrystallisiert, Schmp. 142°. Beim Kochen mit doppelnormaler Natronlauge tritt langsam Aufspaltung unter Rückbildung von Diphenylamin ein. — Nitrat schwer löslich, lange, weiße Nadeln vom Schmp. 207°.

0.1562 g Sbst.: 0.4239 g CO<sub>2</sub>, 0.0900 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 73.9, H 6.2.

Gef. » 74.0, » 6.5.

*β*-Naphthyl-guanidin.

Weißer Blättchen aus Benzol. Schmp. 140°. Leicht löslich in verdünnter Essigsäure. Schmelzpunkt des Nitrats 154°.

0.1377 g Sbst.: 0.3547 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 71.3, H 5.9.

Gef. » 71.3, » 6.4.

Phenyl-benzoyl-guanidin,  $C_6H_5.NH.C(:NH)(NH.CO.C_6H_5)$ .

1 g Benzoyl-cyanamid wird mit der berechneten Menge Anilin nach Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure 10–15 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Phenyl-benzoyl-guanidin aus. Ausbeute fast quantitativ. Weißer Blättchen aus Alkohol. Schmp. 199°.

0.1304 g Sbst.: 19.9 ccm N (17°, 755 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. N 17.6. Gef. N 17.6.

*m*-Nitrophenyl-benzoyl-guanidin.

Aus *m*-Nitranilin und Benzoyl-cyanamid wie das vorhergehende dargestellt. Schwachgelbe, filzige Nadeln aus Alkohol, Schmp. 232°. Unlöslich in Säuren.

0.1167 g Sbst.: 19.9 ccm N (16°, 758 mm, 33-proz. KOH).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 19.7. Gef. N 19.7.

*p*-Nitrophenyl-benzoyl-guanidin.

Die Krystalle sind etwas gelblicher als bei der *m*-Verbindung. Schmp. 219°.

0.1510 g Sbst.: 0.3366 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 59.2, H 4.2.

Gef. » 59.0, » 4.5.

*o*-Nitranilin reagiert nicht mit substituierten Cyanamiden.