JUSTUS LIEBIG'S
# ANNALEN DER CHEMIE.

**270.** Band.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.

## Ueber Nitro- und Amidoguanidin;

von *Johannes Thiele.*

### Theoretischer Theil.

Durch Einwirkung von Salpetersäure*) oder auch von Schwefelsäure**) auf Guanidinnitrat hat vor längerer Zeit Jousselin einen Körper erhalten, dem er auf Grund einer***) Stickstoffbestimmung die Formel $(NH_2)_2$=C=N-NO und den Namen *Nitrosoguanidin* beilegte. Infolge der Entdeckung des Hydrazins durch Curtius lag es nahe, zu versuchen, durch Reduction diese Nitrosoverbindung zu einem amidirten Guanidin und von diesem durch hydrolytische Spaltung zum Hydrazin selbst zu gelangen.

$$\begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C{=}N\text{-}NO \\ | \\ NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ C{=}N\text{-}NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} NH_3 \\ CO_2 \\ NH_3 \end{array} \quad H_2N\text{-}NH_2.$$

Bei näherer Untersuchung stellte sich bald heraus, dass hier nicht *Nitrosoguanidin,* sondern *Nitroguanidin* vorliegt. Zu demselben Resultat ist inzwischen, unabhängig von mir auch Pellizzari†) gelangt, welcher in der gleichen Absicht die Unter-

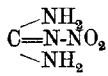
*) Compt. rend. **85**, 548.

**) Compt. rend. **88**, 814, 1086.

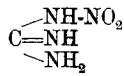
***) Gefunden 62,18 pC., ber. für $CN_4H_4O$ 63,64.

†) Gazz. chim. **21**, Bd. 2, 405.

suchung des „Nitrosoguanidins“ aufgenommen hat, und kürzlich hat auch Franchimont*) denselben Körper durch Behandeln von Guanidinnitrat mit concentrirtester Salpetersäure dargestellt. Für das *Nitroguanidin* sind zwei Constitutionsformeln denkbar.

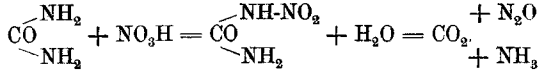


I.



II.

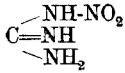
Körper, welche die Gruppe $N\text{-}NO_2$ enthalten, sind zuerst von Franchimont**) und Franchimont und Klobbie***) aufgefunden und auch als Nitramine erkannt worden. Aus den Untersuchungen dieser Autoren scheint sich zu ergeben, dass man durch directe Nitrirung Nitramine nur aus Imiden darstellen kann; Amide werden nicht nitrirt oder man erhält die Zersetzungsproducte der gebildeten Nitramine, z. B.



hypothetisches Zwischenproduct.

Man kann demnach veranlasst sein, für das Nitroguanidin die symmetrische Formel I. zu bevorzugen, wie es auch Pellizzari und Franchimont thun. Am Nitroguanidin selbst habe ich diese Frage noch nicht entscheiden können, da sich bis jetzt weder Alkyle noch Acyle in dasselbe einführen liessen.

Da jedoch das Verhalten seines Reductionsproductes, des Amidoguanidins, soweit es bis jetzt untersucht ist, sich nur mit der unsymmetrischen Formel in Einklang bringen lässt, wird auch für das Nitroguanidin die Formel



wahrscheinlich gemacht.

*) Rec. trav. chim. P. B. **10**, 231.

**) Im Referat: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, b., 1869, 2674; **17**, c, 167, 418; **18**, c, 146; **19**, c, 13; **20**, c, 414, 687.

***) Im Referat: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, c, 64, 690; **21**, c, 515; **22**, c, 58, 60, 295.

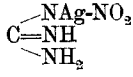
Andererseits wird nach den Beobachtungen Franchimont's gerade das Imid mit Leichtigkeit nitrirt, es ist daher vielleicht nicht unwahrscheinlich, dass bei der Nitrirung thatsächlich in erster Linie symmetrisches Nitroguanidin entsteht, welches sich dann durch Wanderung eines Wasserstoffatoms in das unsymmetrische umlagert, oder doch tautomer als solches reagirt.

Im Nitroguanidin ist der basische Charakter des Guanidins nahezu verschwunden; seine Salze mit Säuren werden schon durch Wasser zersetzt, dagegen zeigt es schwach saure Eigenschaften: es löst sich in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht wieder abgeschieden. Diese Eigenschaft steht mit einer unsymmetrischen Formel des Nitroguanidins besser im Einklang als mit einer symmetrischen. Es ist nicht leicht einzusehen, wie bei Formel I (pag. 2) Wasserstoff aus dem Amid durch Metalle vertretbar werden soll, da die Gruppen $NH_2$ durch ein Kohlenstoff- und ein Stickstoffatom von der negativen Nitrogruppe getrennt sind. Hat sich doch auch bei den Nitrokohlenwasserstoffen gezeigt, dass in ihnen nur solche Wasserstoffatome sich durch Metalle ersetzen lassen, welche an ein direct mit der Gruppe $NO_2$ verbundenes Kohlenstoffatom gebunden sind. Bei Annahme der Formel II ist dagegen ein Imid an die Nitrogruppe gebunden. Bei dieser nahen Beziehung und der erfahrungsgemäss im Vergleich zum Amid stärker sauren Natur des Imids ist die Säurenatur des Nitroguanidins leicht erklärlich. Thatsächlich haben Franchimont und Klobbie*) gezeigt, das Körper, welche die Gruppe $NH\text{-}NO_2$ enthalten, saure Eigenschaften haben und neuerdings hat Hinsberg**) gezeigt, dass das Benzolsulfonnitramid, $C_6H_5.SO_2.NH.NO_2$, eine starke Säure ist. Dass das Nitroguanidin nicht so stark sauer ist, wie die anderen Nitramide mit der Gruppe $NH.NO_2$ dürfte in dem gleichzeitigen Vorhandensein des stark basischen Amidinrestes $C\begin{smallmatrix}=NH\\-NH_2\end{smallmatrix}$ begründet sein.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, III, 59, 295.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1092.

Von den Salzen des Nitroguanidins mit Basen habe ich nur ein *Silbersalz* $CH_3N_4O_2Ag$ im analysenreinen Zustand unter den Händen gehabt, welchem nach dem eben Gesagten die Formel



zuzuschreiben ist. Ausserdem scheint noch ein *zweites Silbersalz*, $CH_2N_4O_2Ag_2$, zu existiren, das jedoch schwer in reinem Zustande zu erhalten ist. Die Existenz eines Silbersalzes mit zwei Atomen Silber würde der symmetrischen Formel des Nitroguanidins eine gewisse Wahrscheinlichkeit geben, wenn sich nicht herausgestellt hätte, dass auch das Guanidin selbst sich mit Silber verbindet*).

Versuche, durch Vermittlung des Silbersalzes, $CH_3N_4O_2Ag$, zu alkylirten oder acylirten Nitroguanidinen zu gelangen, haben zu keinem Resultat geführt.

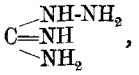
Durch Reduction geht das *Nitroguanidin* in *Amidoguanidin* über, welches seinerseits durch Hydrolyse in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin zerfällt. Damit ist auch bewiesen, dass im Nitroguanidin ein wahrer Nitrokörper vorliegt. Wie Herr Prof. Pellizzari mir brieflich mittheilte, ist es ihm ebenfalls gelungen, auf diesem Wege Hydrazin zu erhalten, doch scheint er das Amidoguanidin nicht isolirt zu haben.

Ein Wasserstoffatom des Amidoguanidins lässt sich durch Kupfer vertreten; es entsteht so eine neue Base, das *Amidoguanidinkupfer*.

Diese Fähigkeit, Kupferverbindungen zu bilden, theilt das Amidoguanidin mit dem Biguanid, dem Dicyandiamidin und dem Biuret. Letzteren drei Körpern ist gemeinsam das Vorhandensein eines Imids, welches mit den Resten $C{=}NH.NH_2$ resp. $CO.NH_2$ in Verbindung steht. Nimmt man in Analogie damit auch für

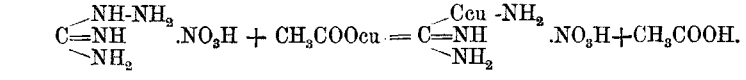
*) Näheres soll demnächst mitgetheilt werden.

das Amidoguanidin das Vorhandensein einer derartigen Gruppe an, so gelangt man zu der unsymmetrischen Formel



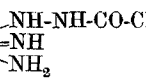
für welche weiter unten noch mehr Gründe angeführt werden sollen.

Die Salze des Amidoguanidinkupfers entstehen durch Vermischen der Lösungen von Amidoguanidinsalzen und Kupferacetat z. B.



Als substituirtes Hydrazin verbindet sich das Amidoguanidin mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Ich habe die *Benzaldehydverbindung* näher untersucht. Da dieselbe noch den für die Amidine charakteristischen Rest $-C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}$ enthält, ist sie eine starke Basis, welche wohlcharakterisirte Salze, und, wie viele andere Amidine*), eine beständiges Nitrit liefert. Das *Benzalamidoguanidin* entsteht sehr leicht in alkalischer Lösung aus Amidoguanidin und Benzaldehyd, seine Salze auch durch directe Vereinigung von Amidoguanidinsalzen mit Benzaldehyd.

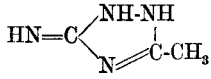
Durch Einwirkung von Essigsäure auf Amidoguanidinnitrat entsteht ein Körper, welcher nach der Analyse als *Acetylamidoguanidinnitrat* anzusehen ist. Durch Umsetzung mit Pikraten erhält man daraus einen Körper von der Zusammensetzung des *Acetylamidoguanidinpikrats.* Da aus dem Nitrat keine Benzaldehydverbindung zu erhalten ist, müsste man der zu Grunde liegenden Basis die Formel



zuertheilen. Trotzdem lässt das chemische Verhalten des Körpers — man kann ihn durch Natronhydrat nicht in Kohlensäure,

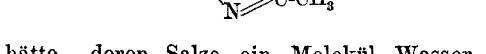
*) Lossen, Diese Annalen **265**, 129 ff.

Ammoniak, Hydrazin und Essigsäure spalten, sondern es wird nur Ammoniak abgespalten — diese Auffassung zweifelhaft erscheinen, und es scheint fast, als ob man es hier mit einer Art von Anhydrobasis, etwa von der Constitution

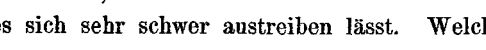


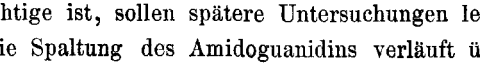
zu thun hätte, deren Salze ein Molekül Wasser enthalten, welches sich sehr schwer austreiben lässt. Welche Auffassung die richtige ist, sollen spätere Untersuchungen lehren.

Die Spaltung des Amidoguanidins verläuft übrigens nicht einfach nach der Gleichung

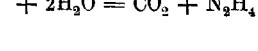


sondern in zwei Phasen:





Das Zwischenproduct, das *Semicarbazid,* welches als die Muttersubstanz der von Fischer beschriebenen alkylirten Semicarbazide anzusehen ist, habe ich zwar noch nicht als solches isolirt, wohl aber in Form der *Benzaldehydverbindung*



welche sich in der Folge als identisch erwiesen hat, mit einer Benzaldehydverbindung, die ich aus dem Einwirkungsproduct von Kaliumcyanat auf Hydrazinsulfat darstellte, so dass ihre Constitution und damit das intermediäre Auftreten des Semicarbazids als festgestellt gelten darf.

Durch *Oxydation* des Amidoguanidinnitrats in salpetersaurer Lösung entsteht ein gelber Körper von der empirischen Formel $CH_4N_4O_3$. Derselbe ist ein Nitrat, wie aus seinem Verhalten und der Zusammensetzung des Pikrats hervorgeht. Da das

Nitrat durch Reduction ausserordentlich leicht in ein farbloses Nitrat der empirischen Formel $CH_5N_4O_3$ übergeht, so sind beide Formeln zu verdoppeln. Die zu Grunde liegenden Basen erhalten daher die Formel $C_2H_6N_6$ und $C_2H_8N_6$. Das Nitrat der Base $C_2H_6N_6$ spaltet beim Kochen mit Wasser Ammoniumnitrat ab, und geht in einen orangegelben, indifferenten Körper $C_2H_4N_4O_2$ über, nach der Gleichung:

$$C_2H_6N_6.2NO_3H + 2H_2O = C_2N_4H_4O_2 + 2NO_3NH_4.$$

Dieser orangegelbe Körper geht durch Reduction in einen farblosen ebenfalls indifferenten Körper $C_2H_6N_4O_2$ über. Letzterem kommt die Constitution

$$NH_2CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$$

zu, denn er entsteht auch bei der Einwirkung von 2 Mol. Kaliumcyanat auf Hydrazinsulfat. Da man ihn als das Amid der noch unbekannten symmetrischen Hydrazindicarbonsäure ansehen kann, habe ich ihn *Hydrazodicarbonamid* genannt.

Dementsprechend kommen den anderen Körpern die folgenden Namen und Constitutionsformeln zu:

$$C_2H_4N_4O_2 = NH_2CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}NH_2$$

Azodicarbonamid

$$C_2H_6N_6 = \begin{array}{l} NH_2.C{=}NH \\ \quad | \\ \quad N \\ \quad \| \\ \quad N \\ \quad | \\ NH_2\text{-}C{=}NH \end{array}$$

Azodicarbonamidin

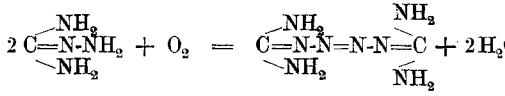
$$C_2H_8N_6 = \begin{array}{l} NH_2\text{-}C{=}NH \\ \quad | \\ \quad NH \\ \quad | \\ \quad NH \\ \quad | \\ NH_2\text{-}C{=}NH \end{array}$$

Hydrazodicarbonamidin

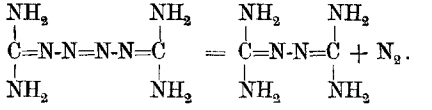
Aus den Azokörpern hoffe ich das *Diimid*, HN=NH, zu erhalten, falls es überhaupt beständig ist, was allerdings nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen nicht gerade sehr wahrscheinlich ist.

Falls nun das Amidoguanidin eine symmetrische Structur besitzt, so sollte man als Oxydationsproduct entweder ein Tetra-

zon, oder analog der Rückbildung des Methylanilins aus Methylphenylhydrazin*) Guanidin erwarten:

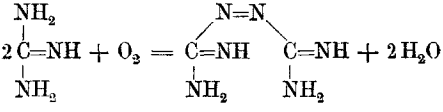


Dieses Tetrazon könnte, wie es Curtius und Pflug**) analog bei dem Benzaltetrazon beobachtet haben, Stickstoff verlieren und in einen Körper $C_2H_8N_6$ übergehen:



Ein Körper von der Constitution des Azodicarbonamidins kann auf diesem Wege nicht gebildet werden.

Wenn man annehmen will, dass aus dem symmetrisch gedachten Amidoguanidin zuerst Guanidin entstände, welches weiter zu Azodicarbonamidin oxydirt wird,



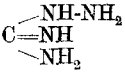
so ist dagegen einzuwenden, dass Guanidin selbst in der Siedehitze, wie ich mich überzeugt habe, von Permanganat in saurer Lösung so gut wie nicht angegriffen wird, während die Oxydation des Amidoguanidins auch bei $0^0$ momentan unter Bildung des Azokörpers erfolgt.

Auch die Annahme, dass das Guanidin, wie es mitunter bei anderen Körpern beobachtet ist, im Moment seiner Bildung eine Oxydation erleidet, die sonst nicht eintritt, scheint mir unzulässig. Denn was an der Reaction bei der Bildung des Guanidins theilnehmen würde, sind nicht die Amide desselben, sondern das Imid. Erstere haben gar keinen Grund weniger beständig zu sein, als in dem fertigen Guanidin und, wenn das Guanidin im Entstehungsmoment eine Oxydation erleidet, so müsste diese sich wieder auf das Imid erstrecken.

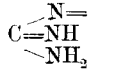
*) Diese Annalen **190**, 167.

**) Journ. f. pract. Chem. **44**, 540.

Wenn dagegen für das Amidoguanidin die Constitutionsformel



angenommen wird, so ist es erklärlich, dass bei der Oxydation zuerst die Wasserstoffatome des Restes $N_2H_3$ angegriffen werden, worauf noch ein Atom Stickstoff austritt, während der Rest



mit einem anderen gleichen Rest zu Azodicarbonamidin zusammentritt. Ich glaube daher, dass das Entstehen des Azodicarbonamidins für die unsymmetrische Structur des Amidoguanidins beweisend ist.

Eigenthümlich ist das *Verhalten des Azodicarbonamids gegen concentrirte Salzsäure.* Man erhält durch Kochen des Azoamids mit concentrirter Salzsäure unter stürmischer Entwicklung von Kohlensäure und Stickgas das Reductionsproduct desselben, das Hydrazodicarbonamid, neben Salmiak und geringen Mengen eines reducirenden Körpers, der davon nicht zu trennen war.

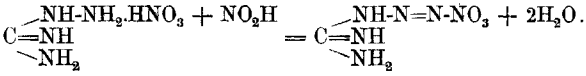
Vermuthlich verläuft diese auffallende Reaction so, dass zuerst ein Theil des Azokörpers in Diimid, Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Ein anderer Theil des Azokörpers entzieht bei seinem grossen Bestreben, Wasserstoff anzulagern, dem Diimid Wasserstoff, indem Stickgas und Hydrazodicarbonamid entstehen.

I. $NH_2\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}NH_2 + 2\,H_2O = 2\,NH_3 + N_2H_2 + 2\,CO_2$.

II. $NH_2\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}NH_2 + N_2H_2 = NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2 + N_2$.

Mit Phenol und Schwefelsäure giebt das Azodicarbonamid eine Farbreaction, welche eine gewisse Aehnlichkeit mit der Liebermann'schen Reaction hat.

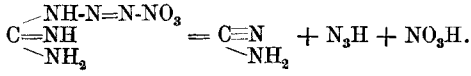
Die Salze des Amidoguanidins sind in neutraler Lösung in der Kälte gegen Natriumnitrit beständig. In mineralsaurer Lösung entstehen dagegen Salze des *Diazoguanidins,* von denen wenigstens das Nitrat leicht isolirbar ist.



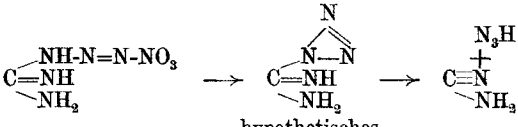
Diazoguanidinnitrat zeigt eine bei Diazoverbindungen nicht häufige Beständigkeit. Es ist fest oder in Lösung unbegrenzt lange ohne Zersetzung haltbar, lässt sich in neutraler Lösung in kleinen Mengen auf dem Wasserbade abdampfen und ohne Zersetzung aus kochendem Alkohol umkrystallisiren. Durch Schlag oder Stoss explodirt es nicht, trotz der Anhäufung von Stickstoff in seinem Molekül, und auch beim Erhitzen verpufft es nur ohne eigentliche Explosion. Die Reactionen der aromatischen Diazoverbindungen mit Aminen oder Phenolen zeigt es nicht, weil unter den Bedingungen, welche die Condensation mit diesen Körpern ermöglichen würden, innere Diazoamidocondensationen eintreten.

Das Diazoguanidin muss noch die offene Kette NH-N=N enthalten, weil es entweder in Stickwasserstoffsäure, also einen Körper mit drei ringförmig gebundenen Stickstoffatomen oder in eine neue Säure $CN_5H_3$ übergeführt werden kann, in welcher ein Ring aus vier Stickstoff- und einem Kohlenstoffatom angenommen werden muss.

Die Bildung der *Stickwasserstoffsäure* erfolgt am besten durch Einwirkung von Natronhydrat auf Diazoguanidinsalze. Dabei entsteht, ohne dass ein Zwischenproduct aufgefunden werden konnte, *Cyanamid* (vgl. experimenteller Theil).

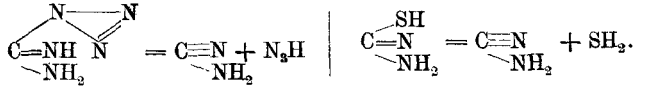


Wahrscheinlich geht dieser eigenthümliche Vorgang so vor sich, dass zuerst durch Salpetersäureentziehung ein Körper $CN_5H_3$ entsteht, der dann in Cyanamid und Stickwasserstoff zerfällt.



hypothetisches Zwischenproduct.

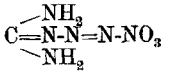
Dieser Zerfall wird bewirkt durch die Tendenz des Alkalis mit Stickwasserstoffsäure ein Salz zu bilden, so wie analog bei der Spaltung des Thioharnstoffs in Cyanamid und Schwefelwasserstoff die Verwandschaft des Quecksilberoxyds oder Silberoxyds zum Schwefelwasserstoff die Reaction bedingt. Beide Reactionen sind ganz analog.



Eine Zeitlang glaubte ich, ein Silbersalz der hypothetischen Verbindung $CN_5H_3$ entsprechend, in Händen zu haben, entstehend durch Einwirkung von ammoniakalischem Silber auf Diazoguanidinsalze. Dasselbe hat genau die Zusammensetzung $CN_5Ag_3$, hat sich aber als ein molekulares Gemisch von Cyanamidsilber und Stickstoffsilber erwiesen.

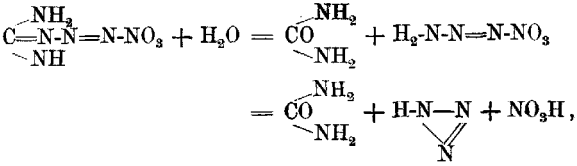
Die Bildung des Cyanamids aus Diazoguanidinsalzen kann ebenfalls als Grund für die Annahme einer unsymmetrischen Structur des Amidoguanidins angesehen werden.

Andernfalls müsste nämlich der Zerfall des Moleküls eintreten, ehe der Ring $N_3$ geschlossen ist, da in einem Körper der Structur



die an der Stickwasserstoffbildung betheiligten Stickstoffatome nicht mehr mit Wasserstoff verbunden sind.

Bei diesem Zerfall wäre aber nach bekannten Analogieen die Bildung von Harnstoff zu erwarten

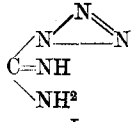


der unter den Reactionsbedingungen, — es wird in kalten, verdünnten Lösungen operirt — nicht in Cyanamid übergehen würde.

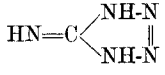
Sehr merkwürdig ist, dass ammoniakalisches Silber ganz wie Natronhydrat die Spaltung des Diazoguanidins unter Bildung von Stickwasserstoffsäure und Cyanamid, und zwar momentan in der Kälte, bewerkstelligt, während Ammoniak allein fast nur die einbasische Säure $CH_3N_5$, die ich *Amidotetrazotsäure* genannt habe, bildet. Durch Einwirkung von Carbonaten oder Acetaten auf Diazoguanidinsalze entsteht nur letztere Säure.

$$\underset{\text{Diazoguanidin-nitrat.}}{CH_4N_6O_3} = CH_3N_5 + NO_3H.$$

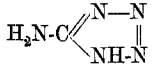
Die Abspaltung von Säure unter Bildung der Verbindung $CH_3N_5$ aus den Diazoguanidinsalzen kann in dreifacher Weise erfolgen. Es könnten Körper entstehen von den Formeln:



I.



II.



III.

Aus dem Körper der Formel I, welchen ich oben als Zwischenproduct bei der Bildung von Stickwasserstoffsäure angenommen habe, müsste, auch abgesehen von diesen Auseinandersetzungen, jedenfalls leicht Stickwasserstoffsäure zu erhalten sein, während die Amidotetrazotsäure auf keine Weise dieses Spaltungsproduct liefert. Besonders aber müsste dieser Körper in ausgeprägter Weise die Eigenschaften einer Base und durchaus nicht die einer Säure zeigen, da er ja zu den Amidinen gehören würde, während Amidotetrazotsäure nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigt. Bei der Spaltung eines solchen Körpers müsste ferner der Rest $HN{=}C{-}NH_2$ zwei Moleküle Ammoniak liefern. Herr Dr. Gerlach, welcher in der hiesigen agriculturchemischen Versuchsstation mit Versuchen beschäftigt ist*), in wieweit die verschiedenartige Bindung des Stickstoffs seine Ueberführung in Ammoniak nach der Kjeldahl'schen Methode beeinflusst und in wieweit daraus Schlüsse auf die

*) Die Arbeit ist noch nicht abgeschlossen.

Constitution von Stickstoffverbindungen zu ziehen sind, hat nun gefunden, dass wenigstens bei den Amidoguanidinderivaten Stickstoffatome, welche untereinander gebunden sind, bis auf geringe Spuren nicht in Ammoniak übergeführt werden*).

Amidotetrazotsäure liefert nun *nur den fünften Theil* ihres Stickstoffs als Ammoniak, während selbst ohne die Gerlach'schen Versuche über den Einfluss der Bindung von einem Körper der Formel I mindestens 2 Moleküle Ammoniak zu erwarten wären. Formel I ist nach alledem auszuschliessen.

Unter der Einwirkung von salpetriger Säure geht die Amidotetrazotsäure in einen Körper über, der wegen seiner beispiellosen Explosivität nicht isolirt werden konnte. Die einigermassen concentrirte *wässerige* Lösung desselben explodirt selbst bei $0^0$ nach kurzer Zeit heftig. Dass in diesem Körper eine *Diazoverbindung* vorliegt, geht daraus hervor, dass er mit Aminen sich zu echten Azokörpern condensirt, z. B. mit Dimethylanilin und $\beta$-Naphtylamin. Auch sonst verhält sich die Verbindung, nach einigen vorläufigen Versuchen, ganz analog den aromatischen Diazoverbindungen.

Für die Auffassung dieser Verbindung als Diazoverbindung spricht auch ihre ungeheure Explosivität.

Danach würde auch Formel II auszuschliessen sein, da ein derartig constituirter Körper keine Diazo- sondern eine Nitrosoverbindung liefern würde. Körper, welche den Ring $CN_4$ enthalten, sind die von Bladin**) und neuerdings von Lossen***) beschriebenen Tetrazole resp. Tetrazotsäuren. Für letztere zieht Lossen allerdings auch eine Formel in Betracht, welche der Formel I der Amidotetrazotsäure entsprechen würde. Bei der ausgesprochenen Analogie indessen, welche zwischen den Lossen'schen Tetrazotsäuren und der Amidotetrazotsäure besteht, dürften beiden Säuren auch analoge Formeln zukommen.

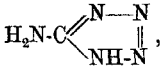
---

*) Belege siehe im experimentellen Theil bei Amidotetrazotsäure.

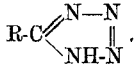
**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2911; **19**, 2704.

***) Diese Annalen **263**, 73.

Eine Formel, welche der Formel II für Amidotetrazotsäure entsprechen würde, ist nun für die Lossen'schen Säuren nicht denkbar; Formel I ist bei der Amidotetrazotsäure gänzlich ausgeschlossen, es bleibt also nur Formel III für Amidotetrazotsäure,



und für die Lossen'schen Säuren die schon von dem Entdecker vermuthete Formel



Man konnte erwarten, dass eine Verbindung der von mir für Amidotetrazotsäure angenommenen Constitution auch basische Eigenschaften zeigen würde. Die Säure bildet thatsächlich auch ein schön krystallisirendes Chlorhydrat, welches aber schon beim Umkrystallisiren aus Wasser in seine Componenten zerfällt. Wenn man damit die Beständigkeit der Chlorhydrate der Amidocarbonsäuren vergleicht, so kommt man zu dem Schluss, dass der Ring $CN_4H$ stärker sauer ist, als das Carboxyl, dass er etwa mit dem Sulfosäurerest $SO_3H$ (Sulfanilsäure) in Parallele zu stellen ist.

Das Vorhandensein eines Amids macht sich noch insofern bemerklich, als die Amidotetrazotsäure manche Carbonate nicht mehr völlig zu zersetzen vermag und als ihr Natriumsalz, im Gegensatz zu den Alkalisalzen der Benzenyltetrazotsäure, alkalisch reagirt. Der saure Charakter des Ringes $CN_4H$ ist also immerhin erheblich abgeschwächt worden.

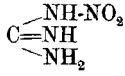
---

Ich beabsichtige das Studium des Nitro- und Amidoguanidins und ihrer Derivate nach verschiedenen Richtungen fortzusetzen und hoffe die hier aufgestellten Constitutionsformeln bald durch neue Versuche stützen zu können.

---

## Experimenteller Theil.

### *I. Nitroguanidin.*



Die von Jousselin*) angegebenen Methoden zur Darstellung des „Nitrosoguanidins" liefern nur ziemlich mangelhafte Ausbeuten und erfordern die Darstellung reinen Guanidinnitrats.

Ich habe das Nitroguanidin daher aus rohem Guanidinrhodanat dargestellt, wie es nach Volhard**) durch Schmelzen von Rhodanammonium erhalten wird***).

---

*) a. a. O.

**) Journ. f. pract Chem. [2] **9**, 15.

***) Da die Innehaltung der von Volhard angegebenen Temperatur für die Gewinnung eines hochprocentigen Guanidinrhodanats von Bedeutung ist, und andererseits sich in einer tubulirten Retorte ein Luftgefäss für den Thermoregulator neben dem Thermometer nur schlecht einführen lässt, benutzte ich zur Regulirung der Temperatur eine Vorrichtung, die sich seitdem auch in anderen Fällen bewährt hat. Das Gas passirt erst das U-Rohr eines der bekannten Thermoregulatoren, welche aus einem mit Quecksilber gefüllten U-Rohr und einem in dem zu erhitzenden Raume befindlichen Luftgefäss bestehen (Rügheimer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 1280), dann theilt sich der Gasstrom, der eine Theil wird zu dem Ofen geführt, auf welchem sich die zu erhitzende Retorte befindet, der andere zu einem Brenner, der ein an einem zugfreien Orte aufgestelltes kleines Luftbad erhitzt, welches das Luftgefäss des Thermoregulators enthält Sobald die Temperatur in der Retorte auf der gewünschten Höhe *constant* geworden ist, schliesst man den Hahn des Thermoregulators. Das Luftgefäss in dem Luftbad verhindert jetzt eine Vergrösserung der Flamme unter diesem und damit auch unter der Retorte. Da der Retorteninhalt durch Abdestilliren von Ammoniumsulfocarbonat sich allmählich vermindert, steigt die Temperatur in der Retorte allerdings langsam auch bei gleichbleibender Heizflamme, doch kann man hier leicht durch Reguliren nachhelfen. Vor plötzlichen Temperaturschwankungen durch Aenderung des Gasdrucks ist man völlig geschützt.

In ein Porzellancasserol von 1 l Inhalt werden 300 ccm concentrirteste Schwefelsäure gegeben und in diese 300 g Guanidinschmelze rasch eingetragen. Das Rhodanat geht unter sehr starker Erhitzung und stürmischer Gasentwicklung in Lösung. Da die entweichenden Gase sehr belästigen und alle Gegenstände, mit welchen sie in Berührung kommen, intensiv röthen, zündet man sie am besten an. Zu der etwas abgekühlten Lösung, auf welcher Tropfen von geschmolzenem Schwefel schwimmen, setzt man 250 ccm rauchende Schwefelsäure von 10 pC. Anhydridgehalt und lässt das Gemisch, vor Feuchtigkeit geschützt, vollständig auf Zimmertemperatur abkühlen.

In diese syrupöse Lösung giesst man rasch unter Umrühren 200 ccm rauchende Salpetersäure, spec. Gew. 1,5, wobei abermals starke Temperaturerhöhung eintritt. Sobald sich Gasbläschen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, wird das Gemisch in 4 l kaltes Wasser gegossen. Sofort scheidet sich massenhaft Nitroguanidin in asbestartigen Nädelchen ab, deren Menge beim Erkalten noch zunimmt. Die saure Mutterlauge enthält noch etwas Nitroguanidin, welches durch Neutralisiren mit Soda auszufällen ist, doch ist seine Menge zu unbedeutend, um die Gewinnung zu lohnen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle wird der Nitrokörper leicht rein erhalten.

Die Ausbeute an reinem Product beträgt 46—50 pC. vom Gewicht der Rohschmelze und ist auch bei Anwendung reinen Rhodanats nicht grösser.

Der so erhaltene Körper ist in jeder Beziehung identisch mit dem Jousselin'schen „Nitrosoguanidin", und hat die Zusammensetzung $CN_4H_4O_2$.

I) 0,1117 g lieferten 53,1 ccm Stickgas bei 23,2° und 756 mm Druck*). 0,7391 g lieferten 0,3192 Kohlensäure, entspr. 0,08705 C und 0,2630 Wasser entspr. 0,0292 H.

---

*) Wegen des hohen Stickstoffgehaltes der analysirten Körper konnte die Tension der Kalilauge nicht ohne merklichen Fehler gleich der des Wasserdampfes gesetzt werden. Die Differenz

II. 0,1401 g lieferten 67,0 ccm Stickgas bei 23,0° und 752 mm Druck. 0,6706 g lieferten 0,2704 Kohlensäure entspr. 0,0792 C und 0,2453 Wasser entspr. 0,02725 H.

III. 0,1337 g lieferten 64,2 ccm Stickgas bei 22,90 und 757 mm Druck. 0,6875 g lieferten 0,2965 Kohlessäure entspr. 0,08086 C und 0,2465 Wasser entspr. 0,02739 H.

IV. 0,1138 g lieferten 52,5 ccm Stickgas bei 15,5° und 761 mm Druck. 0,3497 g lieferten 0,1524 Kohlensäure entspr. 0,04156 C und 0,1323 Wasser entspr. 0,0147 H.

V. 0,1682 g lieferten 77,5 ccm Stickgas bei 15,4° und 762 mm Druck.

| | Berechnet für $CN_3H_4NO_2$ | Gefunden | | | | | Berechnet für $CN_3H_4NO$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. | |
| C | 11,54 | 11,78 | 11,81 | 11,76 | 11,88 | — | 13,64 |
| H | 3,85 | 3,94 | 4,06 | 3,98 | 4,20 | — | 4,54 |
| N | 53,85 | 53,66 | 53,75 | 53,94 | 53,96 | 53,99 | 63,64 |

Analysen I. und II. beziehen sich auf Substanz, welche nach dem oben geschilderten Verfahren dargestellt war, Analyse III. auf nach Jousselin aus Guanidinnitrat mit Schwefelsäure, Analysen IV. und V. auf mit Salpetersäure und Stickstoffdioxyd dargestellte Substanz.

Um aus Guanidinnitrat, welches, wie später (pag. 28) beschrieben, aus den Mutterlaugen der Amidoguanidindarstellung erhalten wird, Nitroguanidin zu gewinnen, verfährt man am besten so, dass man 100 g Nitrat mit einem erkalteten Gemisch aus 100 ccm concentrirter Schwefelsäure, 50 ccm rauchender Schwefelsäure von 10 pC. $SO_3$ und 40—50 ccm rauchender Salpetersäure übergiesst und das Gemenge nach einigen Augenblicken in 2 l Wasser eingiesst, wobei das Nitroguanidin sich in sehr reinem Zustande abscheidet.

---

beider Tensionen ist daher stets bei der Berechnung berücksichtigt. Der Kohlenstoff wird bei fast allen im Folgenden beschriebenen Körpern wegen des ausserordentlichen Stickstoffgehaltes zu hoch gefunden. Die Mehrzahl dieser Verbindungen muss sehr vorsichtig verbrannt werden, wenn man einigermassen stimmende Zahlen erhalten will.

Nitroguanidin ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, und krystallisirt bei raschem Erkalten in asbestartigen Nädelchen, bei langsamer Abkühlung in langen, lichtbrechenden, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Prismen.

Löslichkeitsbestimmung:

1) 13,4394 g bei 19,3° gesättigte wässerige Lösung hinterliessen 0,0361 g Nitroguanidin.
2) 16,1932 g einer andern bei 19,3° gesättigten wässerigen Lösung hinterliessen 0,0433 g Nitroguanidin.

Ein Theil Nitroguanidin erfordert also nach

1) 372, nach 2) 375 Theile Wasser zur Lösung. In der Siedehitze löst sich ein Theil in ca. 11 Theilen Wasser.

In andereren indifferenten Lösungsmitteln ist Nitroguanidin noch schwerer löslich. Bei 230° schmilzt es unter Entwicklung von Ammoniak, Jousselin giebt an „gegen 200°“, Pellizzari*) bei 225°, Franchimont 222°.

Nach Jousselin giebt das Nitroguanidin die Liebermann'sche Reaction, und dies mag ihn neben der fehlerhaften Analyse veranlasst haben, den Körper als *Nitrosoderivat* anzusehen. Mit Phenol und Schwefelsäure entsteht indess keine blaue sondern eine grüne Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser nicht in roth, sondern in gelb umschlägt und durch Alkali nicht blau sondern gelbgrün wird. Die Erscheinungen stimmen also nicht ganz mit den gewöhnlich bei der Liebermann'schen Reaction beobachteten überein.

In Alkalien ist das Nitroguanidin in der Kälte unter Wärmeabsorption reichlich löslich und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Beim Erwärmen der Lösung tritt eine sehr lebhafte Entwicklung von Stickoxydul und Ammoniak ein. Die Flüssigkeit enthält dann Carbonat.

$$\begin{matrix} & NHNO_2 \\ C= & NH \\ & NH_2 \end{matrix} + H_2O = CO_2 + N_2O + 2NH_3.$$

*) Gazz. chim. **21**, Bd. 2, 405.

Langsam geht diese Zersetzung auch in der Kälte vor sich.

Die alkalische Lösung enthält jedenfalls Salze des Nitroguanidins, in denen dasselbe als Säure fungirt, doch habe ich dieselben bis jetzt noch nicht isolirt. Dagegen ist mir die Darstellung eines Silbersalzes gelungen.

*Nitroguanidinsilber* $CN_4H_3O_2Ag$. Man erhält dasselbe, wenn man gleiche Moleküle Nitroguanidin und Silbernitrat in warmem Wasser gelöst allmählich mit etwas weniger als einem halben Molekül Barythydrat versetzt. Auf jeden Zusatz von Baryt tritt eine gelbe, rasch weiss werdende Fällung des Silbersalzes ein, die abfiltrirt und mit lauem Wasser gewaschen wird. Nitroguanidinsilber ist so gut wie unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren, selbst Essigsäure, in Ammoniak und Ammoniaksalzen. In Ammmoniumnitratlösungen ist es in der Hitze weit löslicher als in der Kälte und scheidet sich ohne wesentliche Aenderung der Zusammensetzung beim Erkalten in sehr kleinen mikroskopischen Nädelchen ab, welche die ganze Flüssigkeit zur festen Masse erstarren machen. Durch Alkalien wird es gelb gefärbt, durch Licht oder anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser färbt es sich unter Zersetzung dunkel. Selbst nach sorgfältigstem Auswaschen und Umkrystallisiren *reagirt das Salz deutlich alkalisch*. Da das Nitroguanidinsilber beim Erhitzen verpufft, konnte das Silber nicht durch einfaches Verglühen bestimmt werden. Um die Fällung als Chlorsilber zu umgehen, wandte ich auf Vorschlag von Hrn. Prof. Volhard eine Methode an, die sich später selbst bei den explosivsten Substanzen, wie Stickstoffsilber, vorzüglich bewährte. Alle späteren Silberbestimmungen sind in derselben Weise ausgeführt. Das Salz wird in einem glasirten Rose'schen Tiegel mit Schwefelammonium übergossen und im Wasserbade zur Trockne verdampft; der Rückstand, welcher jetzt nicht mehr verpufft, wird zur Ueberführung in Silber erst an der Luft, dann im Wasserstoffstrom geglüht.

I. 0,1750 g lieferten 39,1 ccm Stickgas bei 15,2° und 766 mm Druck.
II. 0,4501 g lieferten 0,2305 Ag.

| | Berechnet für $CN_4H_3O_2Ag$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| N | 26,54 | 26,30 | — |
| Ag | 51,18 | — | 51,18 |

Ein *zweites Silbersalz*, $CH_2N_4O_2Ag_2$, scheint zu entstehen, wenn man ammoniakalische Silberlösungen mit Nitroguanidinlösung und dann mit Natronlauge oder Barytwasser versetzt. Dasselbe fällt als gelbe, alkalisch reagirende und stark hygroskopische Flocken, deren Analysen aber nur angenähert auf die Formel $CH_2N_4O_2Ag$ stimmten. Es scheint der Verbindung meist etwas von dem ersten Salze beigemengt zu sein; ausserdem zerstzt sie sich leicht beim Trocknen in höherer Temperatur, und ist bei niederer Temperatur nur schwer völlig zu trocknen (gefunden in Präparaten verschiedener Darstellung: 68,37, 65,13 pC. Ag; ber. f. $CH_2N_2O_2Ag_2$ 67,92; 19,26 pC. N, ber. 17,61).

Nitroguanidin löst sich auch in concentrirten Säuren unter Wärmeentwicklung auf und wird durch Wasser aus diesen Lösungen gefällt. Aus der heissen Lösung in concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das Nitrat resp. Chlorhydrat, welche durch Wasser zersetzt werden.

*Nitroguanidinnitrat* bildet luftbeständige, perlmutterglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 147°. Dieselben verpuffen beim Erhitzen nicht, trotzdem ihr Sauerstoffgehalt mehr wie ausreichend ist zur Verbrenung alles Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Die Analyse stimmte mit der Formel $CN_4H_4O_2.NO_3H$.

0,1208 g lieferten 42,6 ccm Stickgas bei 13,4° und 763,5 mm Druck.

| | Berechnet für $CN_4H_4O_2.NO_3H$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 41,92 | 41,80 |

Ein zweites Nitrat, welches Jousselin erwähnt, habe ich nicht erhalten können.

*Nitroguanidinchlorhydrat* bildet luftbeständige, schiefwinklige Tafeln oder Prismen von der Zusammensetzung $CN_4H_4O_2.HCl$.

0,2736 g lieferten 0,2781 g AgCl entspr. 0,0688 Cl.

| | Berechnet für $CN_4H_4O_2.HCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl | 25,27 | 25,15 |

Zur Erkennung des Nitroguanidins kann ausser seinen physikalischen Eigenschaften die gelbe Fällung des Silbersalzes dienen, die durch ammoniakalisches Silber in der alkalischen Lösung entsteht und vor allem die prachtvolle Rothfärbung, welche eintritt, wenn man es mit Natronlauge und Zinkstaub und dann mit Eisenoxydullösung behandelt. Diese Reaction scheint auch schon von Jousselin*) unter etwas anderen Bedingungen beobachtet zu sein.

Versuche, Alkyle oder Acyle in das Nitroguanidin einzuführen, sind bis jetzt misslungen.

Nitroguanidinsilber wird von Benzylchlorid oder Methyljodid nur sehr schwierig angegriffen, ohne dass etwas anderes als Nitroguanidin zu isoliren gewesen wäre. Benzyljodid in Benzol gelöst wirkt zwar bei gelindem Erwärmen sehr rasch unter Bildung von Jodsilber, doch erhält man auch hier nur Nitroguanidin. Daneben erhält man einen Syrup, der Stilben zu enthalten scheint, entstanden durch Jodwasserstoffabspaltung aus dem Jodid.

Ebensowenig gelang es, mit Acetylchlorid fassbare Producte zu erhalten. Mit Benzoylchlorid und Natronlauge nach Baumann-Schotten liefert das Nitroguanidin ebenfalls kein Benzoylderivat.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Benzollösung auf das Silbersalz erhält man allerdings einen stickstoffhaltigen Körper in äusserst geringer Menge, der kein Nitroguanidin ist, neben sehr viel Nitroguanidin, doch ist derselbe nach der Stickstoffbestimmung kein Benzoylnitroguanidin (gef. 11,68 pC. N, berechnet für Benzoylnitroguanidin 26,92).

---

*) Compt. rend. **88**, 814.

## *II. Amidoguanidin und Hydrazin.*

### *Amidoguanidin.*



Die Reduction des Nitroguanidins ist bereits von Jousselin*) versucht, ohne dass er „zu bemerkenswerthen Resultaten" gekommen ist.

Auch mir hat die Reduction, und noch mehr die Isolirung der entstandenen Amidoguanidinsalze anfänglich sehr viel Schwierigkeiten verursacht. Man erhält zwar mit allen gebräuchlichen Reductionsmitteln Lösungen, welche stark reducirend wirken, bei der Leichtlöslichkeit der Amidoguanidinsalze lassen sich dieselben aber durch Krystallisiren kaum von dem Reductionsmittel trennen, und an eine Abscheidung der freien Base ist erst gar nicht zu denken.

Nach sehr zahlreichen Versuchen gelang schliesslich die Isolirung dadurch, dass das Nitroguanidin mit Zinkstaub und *nur soviel Säure reducirt wurde, als das entstehende Amidoguanidin binden kann.* Infolge seiner grossen Basicität bemächtigt sich das Amidoguanidin aller Säure, sämmtliches Zink wird als Hydroxyd abgeschieden, und durch Filtration bekommt man eine Lösung, die neben etwas zurückgebildetem Guanidin nur Spuren von Zink enthält, die durch geringe Mengen von gleichzeitig entstandenem Ammoniak in Lösung gehalten werden. Ich glaube, dass diese Methode auch in anderen Fällen gute Dienste leisten wird, z. B. zur Reduction der von Franchimont**) dargestellten Nitramine, deren Hydrazine bisher meist noch nicht isolirt sind.

Als Säure wendet man am besten Essigsäure an, da in diesem Falle die Reduction in ca. 1 Stunde beendet ist, während bei Anwendung von Salzsäure 16—18 Stunden, bei Anwendung

*) Compt. rend. **88**, 814.

**) a. a. O.

von Schwefelsäure sogar 100 Stunden erforderlich sind. Zugleich nehmen die Ausbeuten mit der Dauer der Reduction ab.

Ein bei der Reduction auftretendes gelbes Zwischenproduct, welches auch die Ursache der oben (pag. 21) erwähnten rothen Farbreaction ist, soll demnächst näher untersucht werden. Bei schlecht geleiteter Reduction, d. h. wenn die Temperatur zu hoch steigt, wird nur sehr wenig Ammoniak neben viel Guanidin gebildet. Das vierte Stickstoffatom des Nitroguanidins entweicht dabei als $N_2$ oder $N_2O$.

208 g Nitroguanidin (1 Mol.) werden mit 700 g Zinkstaub und soviel Wasser und Eis vermischt, dass ein dicker Brei entsteht. In diesen trägt man unter Umrühren 124 g käuflichen Eisessig, der zuvor mit etwa seinem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, ein, und sorgt durch reichliches Zugeben von Eis, dass die Temperatur während dessen $0^0$ nicht überschreitet. Wenn alle Essigsäure eingetragen ist, was in 2—3 Minuten geschehen sein kann, lässt man die Temperatur freiwillig *langsam* auf $40^0$ steigen. Die Flüssigkeit wird dabei dick und nimmt eine gelbe Farbe an, von dem früher erwähnten Zwischenproduct herrührend. Man erhält bei 40—$45^0$, bis eine Probe mit Eisenoxydulsalz und Natronhydrat keine Rothfärbung mehr zeigt. Zum Schluss tritt gewöhnlich eine Gasentwicklung ein und es steigt ein grossblasiger Schaum an die Oberfläche. Man filtrirt ab, versetzt das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat mit soviel Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, als nöthig ist, um die vorhandene Essigsäure auszutreiben, und dampft ein.

Die neutralen Salze des Amidoguanidins verändern Lackmuspapier nicht. Gold- und Platinchlorid werden schon in saurer Lösung, Silbernitrat in alkalischer Lösung unter Gasentwicklung reducirt.

*Amidoguanidinchlorhydrat*, $CH_6N_4.HCl$. Zur Darstellung dampft man die wie oben erhaltene Lösung so stark als möglich, zuletzt auf dem Wasserbade, ein, versetzt mit Alkohol und dampft abermals zur Entfernung des Wassers ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, wobei etwas Salmiak

zurückbleibt; das Filtrat scheidet beim Erkalten gelbliche Krusten von salzsaurem Amidoguanidin ab, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wird. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen noch etwas desselben Salzes, bei weiterem Concentriren schiesst salzsaures Guanidin an. Eine durch Umkrystallisiren gereinigte Probe des letzteren ergab:

0,1169 g gaben 44,0 ccm Stickgas bei 14,0° und 761 mm Druck.
0,2597 g gaben 0,3884 Chlorsilber entspr. 0,0961 Cl.

| | Berechnet für $CH_5H_3.HCl$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 43,98 | 44,29 |
| Cl | 37,17 | 37,00 |

Das analysirte Salz enthielt zwar noch Spuren von Amidoguanidinchlorhydrat, wie das Reductionsvermögen bewies, lieferte aber mit Goldchlorid das charakteristische Doppelsalz und gab mit Ammoniumnitrat eine Fällung, der alle Eigenschaften des Guanidinnitrats zukamen (Schmelzpunkt 214°, zugleich mit reinem Guanidinnitrat, Bildung von Nitroguanidin durch conc Schwefelsäure).

*Amidoguanidinchlorhydrat* ist ausserordentlich löslich in Wasser, ohne indess zerfliesslich zu sein, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Am schönsten krystallisirt es aus verdünntem Alkohol in grossen, dicken Prismen. Der Schmelzpunkt, der durch die geringsten Spuren von anhaftendem Wasser sehr heruntergedrückt wird, liegt bei 163°.

Die Analyse ergab die Formel $CN_4H_6.HCl$.

I. 0,5839 g gaben 0,2373 Kohlensäure entspr. 0,0647 C und 0,3436 $H_2O$ entspr. 0,03818 H.
0,1400 g gaben 61,5 ccm Stickgas bei 17,5° und 766 mm Druck.
0,2284 g gaben 0,2946 Chlorsilber entspr. 0,0729 g Cl.

II. 0,2544 g gaben 0,3297 Chlorsilber entspr. 0,0816 g Cl.
0,6125 g gaben 0,2473 Kohlensäure entspr. 0,0674 C und 0,3625 Wasser entspr. 0,0403 H.

III. 0,2780 g gaben 0,3581 g Chlorsilber entspr. 0,0886 Cl.

| | Berechnet für $CN_4H_6.HCl$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 10,86 | 11,08 | 11,01 | — |
| H | 6,33 | 6,54 | 6,57 | — |
| N | 50,68 | 50,54 | — | — |
| Cl | 32,13 | 31,91 | 32,06 | 31,87 |

Herr Prof. Dr. Kobert in Dorpat, dem ich auch an dieser Stelle meinen Dank sage, war so freundlich, die physiologischen Wirkungen des Salzes zu prüfen und mir darüber Folgendes mitzutheilen: „Amidoguanidinchlorhydrat erwies sich als ein typisches Muskelgift, wie dies für das Guanidin von Baumann und Görgens 1876 und 1880 für das Methylguanidin von Bontemps und Monbré ebenfalls angegeben worden ist.

Beim Frosch und bei der Kröte dauern die fibrillären Muskelzuckungen nach 30 mg tagelang. Sie beruhen auf Reizung der Endigungen der motorischen Nerven im Muskel."

*Platindoppelsalz des Amidoguanidins*, $(CN_4H_6HCl)_2PtCl_4$. Wenn man wässrige Lösungen von Platinchlorid und Amidoguanidinchlorhydrat vermischt, tritt rasch Braunfärbung und Gasentwicklung ein. Dagegen fällt das Platindoppelsalz beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Bestandtheile als gelber Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol und Aether und Trocknen ganz luftbeständig ist.

Das Salz schmilzt unter Gasentwicklung bei 145—146°.

0,3157 g gaben 0,1100 Platin.

| | Berechnet für $(CH_6N_4)_2PtCl_6H_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Pt | 34,77 | 34,84 |

*Amidoguanidinnitrat*, $CN_4H_6.NO_3H$. Dieses Salz ist unter allen Amidoguanidinsalzen nächst dem Pikrat in Wasser am schwersten löslich, und daher am leichtesten in reinem Zustande zu erhalten. Man bekommt es, indem man die wie oben erhaltene Lösung des Acetats mit der berechneten Menge Salpetersäure eindampft, bis eine Probe beim Erkalten reichlich krystallisirt, und die ausgeschiedenen Krystalle mit Alkohol

wäscht. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Salz rein. Ausbeute über 90 pC. des Nitroguanidins.

0,1221 g gaben 53,1 ccm Stickgas bei 11,6° und 749,5 mm Druck.

| | Berechnet für $CH_4N_6.NO_3H$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 51,09 t | 50,97 |

Man erhält es auch vortheilhaft aus den Mutterlaugen des Sulfats durch Auflösen von festem Ammoniumnitrat in demselben und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Amidoguanidinnitrats.

Das Nitrat krystallisirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 144°, aus Alkohol, in dem es schwerer löslich ist, in Nadeln.

Löslichkeitsbestimmung.

4,4511 g bei 15,9° gesättigte Lösung hinterliessen 0,4774 g Amidoguanidinnitrat.

100 Theile Wasser lösen also 12,01 Theile bei 15,9°.

Zum Vergleich habe ich auch die Löslichkeit des Guanidinnitrats bestimmt, welches bei der Darstellung des Amidonitrats in der Mutterlauge verbleibt.

6,3663 g bei 15,9° gesättigte Lösung hinterliessen 0,6183 g Guanidinitrat.

100 Theile Wasser von 15,9° lösen also 10,75 Theile bei 15,9°.

Die guanidinhaltige Mutterlauge lässt sich nach einem unten (pag. 28) zu beschreibenden Verfahren leicht auf reine Nitrate verarbeiten.

*Neutrales Amidoguanidinsulfat* $(CN_4H_6)_2SO_4H_2 + H_2O$, krystallisirt aus der mit Schwefelsäure versetzten Acetatlösung beim Eindampfen in Nadeln, welche sich zu grossen Warzen zusammensetzen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und schmilzt unter Zersetzung 207—208°.

Die lufttrockene Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser.

I. 0,4531 g verloren bei 110° 0,0312 $H_2O$.

II. 0,4148 g lieferten 0,3680 $BaSO_4$ entspr. 0,1548 $SO_4H_2$.

III. 0,4218 g lieferten 0,3702 $BaSO_4$ entspr. 0,1557 $SO_4H_2$.

| | Berechnet für $(CH_6N_4)_2SO_4H_2+H_2O$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 6,82 | 6,88 | — | — |
| $SO_4H_2$ | 37,12 | — | 37,07 | 36,92 |

*Saures Amidoguanidinsulfat,* $CN_4H_6.SO_4H_2$, krystallisirt in grossen schiefwinkeligen Tafeln, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes mit Schwefelsäure versetzt. Schmelzpunkt 161°.

I. 0,4819 g lieferten 0,6604 $BaSO_4$ entspr. 0,2777 $SO_4H_2$.
II. 0,4663 g lieferten 0,6298 $BaSO_4$ entspr. 0,2649 $SO_4H_2$.

| | Berechnet für $CN_4H_6SO_4H_2$ | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| $SO_4H_2$ | 56,98 | 57,64 | 56,81 |

*Amidoguanidinpikrat,* $CN_4H_6.C_6H_3N_3O_7$. Dieses Salz wird durch Pikrinsäure oder Pikrate aus den Lösungen aller Amidoguanidinsalze als schwerlöslicher Niederschlag gefällt, der aus Wasser in gelben Nädelchen krystallisirt.

0,1439 g gaben 40,5 ccm Stickgas bei 15,2° und 756 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 32,34 | 32,71 |

Eine Lösung des *freien Amidoguanidins* erhält man durch Ausfällen des Sulfats mit der berechneten Menge Barythydrat. Dieselbe zersetzt sich beim Eindampfen in höherer Temperatur rasch unter Ammoniakentwicklung und färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich röthlich. Im Vacuum verdampft, hinterliess sie eine röthliche, krystallinische Masse von alkalischer Reaction, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich war und offenbar das freie Amidoguanidin darstellte. Da indess die röthliche Farbe schon eine deutliche Zersetzung bewies, wurde auf die Analyse verzichtet.

## *Amidoguanidinkupferverbindungen.*

*Amidoguanidinkupfernitrat,* $(CH_5N_4)_2.Cu.(NO_3H)_2$. Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Amidoguanidinsalze gegen Kupferacetat. Vermischt man eine Lösung von Amido-

guanidinnitrat (2 Mol.) mit Kupfernitrat (1 Mol.) und Natriumacetat, so fällt nach wenigen Augenblicken ein schwerer, violetter, krystallinischer Niederschlag von Amidoguanidinkupfernitrat. Die Fällung ist nicht ganz vollständig, auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak zu der Mutterlauge fällt noch etwas Niederschlag aus, doch ist derselbe leicht infolge eintretender Reduction etwas verunreinigt.

Amidoguanidinkupfernitrat bildet mikroskopische Täfelchen oder Prismen, die in kaltem Wasser nur sehr schwer mit violetter Farbe löslich sind und von kochendem Wasser unter Gasentwicklung und Abscheidung von Kupfer zersetzt werden. In Ammoniak löst sich die Verbindung unter Gasentwicklung und Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul. In trockenem Zustande lässt sich die Verbindung beliebig aufbewahren.

0,5303 g gaben 0,1424 Kohlensäure entspr. 0,0388 C und 0,1776 Wasser entspr, 0,0197 H.

0,1612 g lieferten 57,1 ccm Stickgas bei 13,4° und 760 mm Druck.

0,3577 g „ 0,0851 $Cu_2S$.

| | Berechnet für $[(CH_5N_4)_2Cu](NO_3H)_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 7,16 | 7,32 |
| H | 3,59 | 3,72 |
| N | 41,79 | 41,75 |
| Cu | 18,81 | 18,97 |

Durch Salpetersäure wird das Amidoguanidinkupfernitrat unter Bildung von Kupfernitrat und Amidoguanidinnitrat aufgelöst, die sich leicht durch Krystallisiren trennen lassen, da Amidoguanidinnitrat sehr viel schwerer in Wasser löslich ist, als Kupfernitrat. Man kann dies Verhalten benutzen, um mit Vortheil aus den Guanidin haltenden Mutterlaugen, welche bei Gewinnung des Amidoguanidinnitrats fallen, beide Nitrate zu gewinnen. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutralisirt und mit Kupfernitrat in der nöthigen Menge unter Kühlung versetzt, worauf sich bald die Kupferverbindung abscheidet. Der abgesaugte Niederschlag, mit überschüssiger Salpetersäure zerlegt, liefert reines Amidoguanidinnitrat. Die von dem

Kupferniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt nach dem Eindampfen Guanidinnitrat auskrystallisiren, welches zur Darstellung sehr reinen Nitroguanidins verwendet werden kann (vgl. pag. 17).

*Amidoguanidinkupfersulfat* entsteht wie das Nitrat bei Anwendung von Kupfersulfat an Stelle von Kupfernitrat und bildet ebenfalls ein violettes, schwer lösliches Krystallpulver, das sich gegen Reagentien wie das Nitrat verhält.

0,4432 g gaben 0,3230 $BaSO_4$ entspr. 0,1401 $SO_4H_2$.
0,3658 g „ 0,0928 $Cu_2S$ entspr. 0,0740 Cu.

| | Berechnet für $(CH_5N_4)_2Cu.SO_4H_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $SO_4H_2$ | 31,92 | 31,62 |
| Cu | 20,52 | 20,23 |

*Salzsaures Amidoguanidinkupfer* fällt nicht auf Zusatz von wässrigem Kupferacetat zur Lösung des Amidoguanidinchlorhydrats, wohl aber, wenn man dem Gemisch Alkohol zusetzt, als hellviolettes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Das Salz erleidet schon beim Trocknen im Vacuum theilweise Zersetzung, indem es beim Auflösen in Wasser einen weissen Rückstand lässt, bei längerem Aufbewahren geht es ganz in eine gelbe Masse über. Auf die Analyse musste daher verzichtet werden.

*Acetylamidoguanidinnitrat,*
$C_3H_8N_4O.NO_3H + H_2O$.

6 g Amidoguanidinnitrat, 7,5 ccm Wasser, 3,5 ccm Eisessig und zwei Tropfen Salpetersäure werden in einem offenen Kölbchen während 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der syrupöse, beim Erkalten erstarrende Kolbeninhalt liefert durch Umkrystallisiren aus Wasser eine reichliche Menge des Acetylderivates, welches in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich, grosse, compacte, der Weinsäure ähnliche Krystalle bildet, die bei 85° in ihrem Krystallwasser zu schmelzen beginnen und bei 90° völlig geschmolzen sind. Im Vacuum verlieren die Krystalle kein Wasser, wohl aber bei 55—60° an der Luft.

I. 0,4882 g lieferten 0,3298 Kohlensäure, entspr. 0,08994 C und 0,2509 Wasser entspr. 0,02788 H.
0,1277 g lieferten 40 ccm Stickgas bei 17,4° und 757 mm Druck.

II. 0,4046 g lieferten 0,2741 Kohlensäure entspr. 0,07475 C und 0,2082 Wasser, entspr. 0,02313 H.
0,13749 g lieferten 43,5 ccm Stickgas bei 18,6° und 746 mm Druck.

III. 0,3479 g verloren bei 55—60° 0,0319 Wasser.

| | Berechnet für $C_3H_5N_4O.NO_3H+H_2O$ | Gefunden I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| C | 18,27 | 18,42 | 18,47 | — |
| H | 5,58 | 5,71 | 5,72 | — |
| N | 35,53 | 35,84 | 35,76 | — |
| $H_2O$ | 9,14 | — | — | 9,17 |

Die bei 55—60° entwässerte Substanz schmilzt bei 142—143° unter Gasentwickelung.

Mit ammoniakalischem Silber giebt die wässerige Lösung keine Reaction, auf Zusatz von Kali- oder Natronhydrat fällt ein gelber Niederschlag, der sich gleich darauf durch Ausscheidung von Silber schwärzt. Ein Versuch, das Silbersalz zur Analyse darzustellen, misslang daher. Mit Benzaldehyd liefert der Körper keine Verbindung mehr, also ist der Essigsäurerest in die Amidgruppe des Hydrazinrestes eingetreten.

Gegen die Auffassung als einfaches Acetylderivat spricht der Umstand, dass die bei 55—60° getrocknete Substanz durch weiteres Erhitzen auf 100° und zuletzt 110—120° einen weiteren Gewichtsverlust erleidet, der gleich einem zweiten Mol. Wasser ist. Allerdings tritt dabei Gelbfärbung ein und die getrocknete Substanz hinterlässt beim Auflösen in Wasser gelbe Flocken.

0,3479 g (Substanz von der vorigen Wasserbestimmung), welche bei 55—60° schon 0,0319 verloren hatten, verloren bei allmählichem Erhitzen auf 110—120° noch 0,0320, im Ganzen also 0,0639.

| | Berechnet für $C_3H_6N_4.NO_3H+2H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $2H_2O$ | 18,28 | 18,37 |

Durch Kochen mit Natronlauge zerfällt der Körper ferner nicht in Kohlensäure, Ammoniak, Hydrazin und Essigsäure, sondern es wird nur Ammoniak abgespalten, von den anderen drei zu erwartenden Spaltungsproducten ist nichts aufzufinden.

*Acetylamidoguanidinpikrat* wird durch Pikrate oder Pikrinsäure aus der Lösung des Nitrats gefällt. Der Körper krystallisirt aus Wasser in gelben Nädelchen von der Zusammenstellung $C_6H_2(NO_2)_3OH.C_3H_8N_4O$. Dieselben verlieren selbst bei 130° nichts an Gewicht.

0,4179 g lieferten 0,4801 Kohlensäure, entspr. 0,13093 C und 0,1232 Wasser entspr. 0,13578 H.

0,1597 g lieferten 38,3 ccm Stickgas bei 14,2° und 772 mm Druck.

| | Berechnet für $C_6H_8N_8O_7.C_3H_8N_4O$ | Gefunden | Berechnet für $C_6H_8N_8O_7.C_3H_6N_4$ |
|---|---|---|---|
| C | 31,30 | 31,33 | 33,03 |
| H | 3,19 | 3,25 | 2,75 |
| N | 28,41 | 28,60 | 29,97 |

Ob also die den beiden besprochenen Salzen zu Grunde liegende Base die Formel $C_3H_8N_4O$ oder $C_3H_6N_3$ hat, müssen fernere Untersuchungen lehren.

### *Spaltung des Amidoguanidins,*
(Hydrazin, Semicarbazid).

Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit ätzenden Alkalien wird das Amidoguanidin unter vorübergehender Bildung von *Semicarbazid* in Kohlensäure, Ammoniak und *Hydrazin* gespalten.

Zur Darstellung des Hydrazins ist es ganz unnöthig, reine Amidoguanidinsalze darzustellen; die rohe Acetatlösung, welche man durch Reduction von Nitroguanidin mit Zinkstaub und Essigsäure erhält, ist völlig genügend.

Die aus 208 g Nitroguanidin erhaltene Lösung von Amidoguanidinacetat wird auf 1200 ccm eingedampft, mit 500 ccm einer Lösung von Aetznatron versetzt, welche 260 g Natriumhydroxyd enthält und in einem Kolben am Rückflusskühler

8—10 Stunden gekocht. Um das sonst eintretende heftige Stossen zu vermeiden, bettet man den Kolben in Eisenfeile ein. Durch den Kühler entweicht ein Strom von Ammoniak ohne eine Spur von Hydrazin. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem ausgeschiedenen Natriumcarbonat abgegossen, und mit 260 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bereits in der Hitze fällt massenhaft Hydrazinsulfat aus, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist das Salz rein*). Die Ausbeute beträgt bis 90 pC. des Nitroguanidins. Das erhaltene Hydrazinsulfat erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem von Curtius**) dargestellten. Der Schmelzpunkt wurde bei 256° gefunden, Curtius fand 254°. Mit Benzaldehyd giebt es schon in saurer Lösung eine gelbe Fällung des bei 93° schmelzenden Benzalazins, welches aus Alkohol oder Aether in prachtvollen Nadeln krystallisirt, Silbernitrat wird in alkalischer Lösung sofort reducirt, durch Destillation mit Kali entsteht das bei 119° siedende Hydrazinhydrat.

0,3949 gaben 0,7068 $BaSO_4$ entspr. 0,2973 $SO_4H_2$.

| | Berechnet für $N_2H_4.SO_4H_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| $SO_4H_2$ | 75,39 | 75,28 |

Die saure Mutterlauge, mit der ausgeschiedenen Soda und der Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Hydrazinsulfats versetzt, liefert mit Benzaldehyd noch eine reichliche Fällung von Benzalazin, das nach Curtius und Jay***) auf Hydrazinsalze verarbeitet wird. Um dasselbe von einer geringen Menge (ca. 2 g) der Benzaldehydverbindung des Semicarbazids (vergl. theoretischer

*) Ich bin der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen, welche nach dem geschilderten Verfahren Hydrazin herstellt, (D. R. P No. 59241 v. 6. Jan. 1891) für die Ueberlassung grösserer Mengen Nitro- und Amidoguanidin zu Dank verpflichtet, dem ich auch an dieser Stelle Ausdruck geben möchte.

**) Journ. f. prakt. Chem. **39**, 39.

***) Journ. f. prakt. Chem. **39**, 39.

Theil) zu trennen, wird es noch feucht in kaltem Aether gelöst, der letztere Verbindung als grauweisses Pulver zurücklässt.

Wenn das Azin auf Hydrazinsulfat verarbeitet werden soll, wird der Aether zweckmässig abdestillirt, der Rückstand ohne weitere Reinigung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destillirt, von einer geringen Menge braunen Harzes abfiltrirt, und erst über freiem Feuer, dann auf dem Wasserbade so stark als möglich eingedampft. Die erkaltete schwarzbraune Masse wird mit Alkohol gewaschen, der dunkle Schmieren löst und das Hydrazinsulfat fast rein zurücklässt. Durch einmaliges Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wird es ganz rein erhalten. Man erhält auf diese Weise mehr reines Sulfat, als wenn man das Azin durch Umkrystallisiren reinigen wollte.

*Hydrazinplatinchlorid*, $(N_2H_4)_2PtCl_6H_2$. Wie bereits von Curtius und Jay*) angegeben, lässt sich durch Vermischen von salzsaurem Hydrazin mit Platinchlorid kein Diammoniumplatinchlorid erhalten, da das Hydrazin sofort unter Gasentwicklung zerstört wird und Curtius hat darauf**) sogar eine Methode zur Analyse dieses Körpers gründen können. Wenn man aber analog der Darstellung des Amidoguanidinplatinchlorids eine absolut alkoholische Lösung von Platinchlorid mit einer sehr concentrirten wässrigen***) Lösung von salzsaurem Hydrazin, $N_2H_4.2HCl$, versetzt und absoluten Aether zugiebt, so fällt ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $(N_2H_4)_2PtCl_6H_2$. Ein Salz, $N_2H_4.2HCl.PtCl_4$, entsteht auch dann nicht, wenn man Hydrazinchlorhydrat und Platinchlorid im Verhältniss gleicher Moleküle anwendet. Mit absolutem Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet, ist das Salz beliebig lange haltbar.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. **39**, 38.

**) Curtius und Jay, Journ. f. pract. Chem. **39**, 38. Curtius und Schulz, daselbst **42**, 526.

***) In Alkohol ist das Salz nach Curtius nicht löslich.

I. 0,3556 g lieferten 0,1458 Platin.
0,3200 g mit Platinchlorid nach Curtius oxydirt lieferten 28,8 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck
II. 0,3020 g lieferten 0,1227 Platin.

| | Berechnet für $(N_2H_4)_2PtCl_6H_2$ | Gefunden I. | Gefunden II. | Berechnet für $(N_2H_4)PtCl_6H_2$ |
|---|---|---|---|---|
| N | 11,75 | 10,24 | — | 7,48 |
| Pt | 41,02 | 41,00 | 40,96 | 43,99 |

Die Abweichung im Stickstoffgehalt dürfte in der nach Curtius nur annähernden Methode begründet sein.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten dieses Salzes zu Wasser. Mit Wasser übergossen, löst es sich augenblicklich unter Aufbrausen auf. Damit ist erklärt, warum es bei Gegenwart grösserer Mengen von Wasser nicht zu erhalten ist.

Das oben erwähnte Semicarbazid habe ich bis jetzt noch nicht isolirt, doch ist sein Auftreten als Zwischenproduct bei der Hydrazindarstellung durch die Darstellung seiner Benzaldehydverbindung erwiesen.

*Benzalsemicarbazid,* $C_6H_5CH{=}N\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH_2$. Das wie oben beschrieben isolirte rohe Benzalsemicarbazid wird durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen erhalten, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Bei raschem Erhitzen kann der Schmelzpunkt bis über 220° steigen.

0,2680 g lieferten 0,5766 Kohlensäure, entspr. 0,1573 C und 0,1401 Wasser entspr 0,0156 H.
0,1212 g lieferten 27,6 ccm Stickgas bei 17,3° und 757,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_9N_3O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 58,90 | 58,69 |
| H | 5,52 | 5,82 |
| N | 25,77 | 26,09 |

Dass der Körper wirklich die Benzaldehydverbindung des Semicarbazids darstellt, geht auch daraus hervor, dass gelegentlich der Darstellung des Hydrazodicarbonamids (vgl. unten)

unter den Einwirkungsproducten von Kaliumcyanat auf Hydrazinsulfat ein Körper auftrat, der eine mit der eben beschriebenen in Schmelzpunkt und Eigenschaften identische Verbindung lieferte.

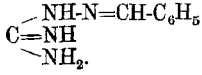
0,1432 g lieferten 30,9 ccm Stickgas bei 12,3° und 773 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_9N_3O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 25,77 | 26,00 |

Benzalsemicarbazid krystallisirt in von Wasser schwer zu benetzenden glänzenden Blättchen oder Nädelchen, die sehr schwer selbst von kochendem Wasser, etwas leichter von Alkohol, kaum selbst von heissem, nicht von kaltem Aether gelöst werden. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Benzaldehyd und einen stark reducirenden Körper, wahrscheinlich Semicarbazid, gespalten.

In grösserer Menge als aus den Hydrazinmutterlaugen erhält man die Verbindung durch Kochen von Amidoguanidinsalzen mit Natriumcarbonat, wobei sich, ohne Bildung von Hydrazin, Ammoniak entwickelt, und Fällung der angesäuerten Lösung mit Benzaldehyd.

*Benzalamidoguanidin,*



Als substituirtes Hydrazin hat das Amidoguanidin die Fähigkeit, mit Aldehyden unter Wasserabspaltung Verbindungen einzugehen. Näher untersucht ist bis jetzt nur die Benzaldehydverbindung. Man erhält dieselbe, indem man eine wässrige Auflösung eines Amidoguanidinsalzes mit Benzaldehyd und dann mit überschüssiger starker Kalilauge versetzt. Sofort entsteht ein aus glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag, dessen Menge sich beim Abkühlen der warm gewordenen Flüssigkeit noch vermehrt. Derselbe wird abfiltrirt, mit wenig Wasser ge-

waschen, rasch getrocknet und zur Reinigung von einem beigemengten Harze in kochendem Benzol suspendirt, dem allmählich wenig absoluter Alkohol zugesetzt wird, bis der Niederschlag eben in Lösung gegangen ist. Man destillirt jetzt ab, bis der Kolbeninhalt reichlich glänzende Blättchen der Base abscheidet, lässt erkalten, filtrirt, wäscht mit Benzol und wiederholt diese Behandlung, wenn nöthig, noch einmal. Die Mutterlaugen liefern durch Eindampfen eine weitere Menge Benzaldehydverbindung. So dargestellt, bildet das Benzalamidoguanidin weisse, silberglänzende, dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 178°. Die Base ist mit stark alkalischer Reaction in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen glänzenden Blättern, doch lässt sie sich durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht von dem oben erwähnten Harz reinigen. Die wässrige Lösung wird durch Kali- oder Natronlauge oder Chlornatrium gefällt. Alkohol löst die Verbindung auch in der Kälte sehr leicht, Benzol selbst beim Kochen nur wenig.

0,2040 g gaben 0,4432 Kohlensäure entspr. 0,1209 C und 0,1148 Wasser entsp. 0,01275 H.

0,1316 g gaben 39,5 ccm Stickgas bei 14,6° und 744 mm Druck.

| | Berechnet für $C_8H_{10}N_4$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 59,26 | 59,26 |
| H | 6,17 | 6,25 |
| N | 34,57 | 34,44 |

Amidoguanidinsalze in wässriger Lösung vereinigen sich allmählich mit Benzaldehyd zu Salzen des Benzalamidoguanidins. Am leichtesten erfolgt diese Reaction bei dem Nitrat, weil das Nitrat der Benzaldehydverbindung sehr schwer löslich ist, doch geht sie auch mit anderen Salzen von statten.

Benzalamidoguanidin ist eine starke Base, welche selbst die stärksten Säuren vollständig neutralisirt. Ihre wässrige Lösung fällt die Salze der Schwermetalle und der Thonerde, Silbernitrat und Quecksilberchlorid werden weiss gefällt.

*Salzsaures Benzalamidoguanidin,* $C_8H_{10}N_4.HCl+3H_2O$, entsteht durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zu einer warmen

wässrigen Lösung der Base. Im ersteren Falle tritt immer geringe Zersetzung ein, kenntlich am Geruch nach Benzaldehyd. Durch Zusatz von mehr Salzsäure oder beim Erkalten scheidet sich das Salz in schönen weissen, luftbeständigen Nadeln aus, die bei ca. 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Im Vacuum verlieren dieselben allmählich ihr Wasser.

Ueber die physiologische Wirkung des Salzes theilt mir Herr Prof. Dr. Kobert mit:

„Benzalamidoguanidinchlorhydrat erwies sich als ein Gift, welches vom Magen und vom Blute aus die heftigsten epileptischen Krämpfe veranlasst, von denen die Thiere sich jedoch vollständig erholen können (bei 100 mg pro kg Thier ins Blut)."

0,4210 g gaben 0,2369 Chlorsilber entspr. 0,0586 Cl.

0,3607 lufttrockene Substanz verloren im Vacuum 0,0767 Wasser.

| | Berechnet für $C_8H_{10}N_4HCl+3H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Cl | 14,06 | 13,92 |
| $H_2O$ | 21,38 | 21,26 |

Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird aus der wässrigen Lösung durch Chlornatrium oder selbst geringe Mengen Salzsäure ausgeschieden. Mit Quecksilberchlorid fällt eine in kaltem Wasser schwer lösliche Quecksilberverbindung.

*Benzalamidoguanidin-Goldchlorid,* $C_8H_{10}N_4.AuCl_4H$, fällt beim Vermischen der wässrigen Lösungen der Componenten als rothgelber Niederschlag, der bei starker Vergrösserung die Form feiner Nädelchen zeigt. Wasser löst die Verbindung selbst in der Hitze nur wenig, dabei tritt indess Zersetzung ein. Schmelzpunkt 194°. Bei 110° verliert das Salz nicht an Gewicht.

0,2469 g hinterliessen 0,0973 Au.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| Au | 39,24 | 39,40 |

*Benzalamidoguanidin-Platinchlorid* $(C_8H_{10}N_4)_2PtCl_6H_2 + 2H_2O$. Aus den wässrigen Lösungen des salzsauren Salzes und Platinchlorid bereitet, fällt es als heller Niederschlag von

mikroskopischen Nädelchen, die trocken die Farbe des Bleioxydes haben. Aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, scheidet es sich in Flocken aus. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen 208°, in das heisse Bad getaucht, schmilzt es schon bei ca. 130° und sintert schon bei 125°. Die Substanz enthält 2 Mol. Wasser, die in höherer Temperatur fortgehen, wobei indess leicht theilweise Zersetzung eintritt.

0,2078 g lufttrockene Substanz verloren zwischen 50° und 110° 0,0091 $H_2O$ und lieferten 0,0537 Pt.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| $H_2O$ | 4,69 | 4,38 |
| Pt | 25,39 | 25,64 |

*Benzalamidoguanidinnitrat,* $C_8H_{10}N_4.NO_3H$, entsteht durch Auflösen der Base in verdünnter warmer Salpetersäure, oder Schütteln von Amidoguanidinnitrat mit Benzaldehyd. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, daher wird die wässerige Lösung der Base durch Salpetersäure gefällt. Aus heissem Wasser scheidet es sich in körnigen Massen vom Schmelzpunkt 158° ab.

0,2478 g gaben 0,3836 Kohlensäure entspr. 0,1046 C und 0,1133 Wasser, entspr. 0,0126 H.

0,1075 g gaben 30,0 ccm Stickgas bei 19,5° und 755 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 42,67 | 42,41 |
| H | 4,89 | 5,08 |
| N | 31,11 | 31,14 |

Entsprechend der Leichtigkeit, mit der es sich aus Amidoguanidinitrat und Benzaldehyd bildet, wird das Salz selbst durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure nur schwierig in seine Componenten gespalten.

*Benzalamidoguanidinnitrit,* $C_8H_{10}N_4.NO_2H$. Wie schon bei vielen anderen Amidinen beobachtet*), bildet auch das Benzalamidoguanidin ein beständiges Nitrit. Dasselbe fällt, indem es durch das entstehende Kochsalz ausgesalzen wird,

*) Lossen, diese Annalen **265**, 129 ff.

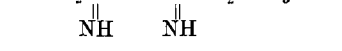
als bald erstarrendes Oel aus, wenn man concentrirte Lösungen des Chlorhydrats und von Natriumnitrit vermischt. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, und wird am besten aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol krystallisirt. Weisse Blätter vom Schmelzpunkt 137°, die sich am Licht goldigbraun färben und mit kalten verdünnten Säuren salpetrige Säure entwickeln, also kein Nitrosoderivat sein können.

0,1151 g gaben 33,7 ccm Stickgas bei 15,0° und 751,5 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 33,49 | 33,81 |

## *III. Azo- und Hydrazoverbindungen aus Amidoguanidin.*

*Azodicarbonamidinnitrat,*



Das Nitrat des Azodicarbonamidins entsteht stets, wenn Amidoguanidinnitrat in saurer Lösung oxydirt wird. Am besten stellt man es dar, indem man 100 g Amidoguanidinnitrat in 500—600 ccm 5 mal normaler Salpetersäure löst und in die Lösung unter Kühlung eine kalt gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat einlaufen lässt. Die Farbe des Permanganats verschwindet momentan unter Gelbfärbung der Flüssigkeit und heftiger Entwicklung von Stickgas, dem wenig Kohlensäure beigemengt ist. Sobald eine gewisse Menge Oxydationsmittel zugegeben ist, fällt ein, sich bald vermehrender gelber Niederschlag des Azonitrats aus. Wenn das gegen Ende der Operation vorübergehend auftretende Mangansuperoxyd beim Umschwenken nicht mehr verschwindet, hört man auf Permanganat zuzusetzen, von welchem etwa 850—900 ccm verbraucht sind, und lässt die Flüssigkeit einige Zeit bei 0° stehen, um die Ausscheidung des schwerlöslichen Nitrats zu vervollständigen. Dabei verschwinden allmählich die Spuren ausgeschiedenen Superoxyds und man kann jetzt filtriren, mit kalter verdünnter Salpetersäure, dann mit 50procentigem und zuletzt mit 90procentigem

Alkohol waschen. Der erhaltene Niederschlag, dessen Gewicht indess nur gering ist, 21 g, ist nach dem Trocknen analysenrein.

I. 0,4685 g lieferten 0,1765 Kohlensäure entspr. 0,0481 C und 0,1503 Wasser entspr. 0,0167 H.
0,1193 g lieferten 49,2 ccm Stickgas bei 22,0° und 757 mm Druck.

II. 0,4378 g lieferten 0,1651 Kohlensäure entspr. 0,0450 C und 0,1388 Wasser entspr. 0,01542 H.
0,1157 g lieferten 47,5 ccm Stickgas bei 16,2° und 747,5 mm Druck.

III. 0,0938 g lieferten 38,1 ccm Stickgas bei 20,4° und 764 mm Druck.

IV. 0,1223 g lieferten 49,2 ccm Stickgas bei 19,0° und 761,5 mm Druck.

| | Berechnet für $C_2H_8N_8O_6$ | Gefunden | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 10,00 | 10,27 | 10,28 | — | — |
| H | 3,33 | 3,33 | 3,52 | — | — |
| N | 46,67 | 46,53 | 46,70 | 46,64 | 46,37 |

Aus der Mutterlauge, welche noch etwas Nitrat und daneben viel Ammoniak enthält, lässt sich ersteres nicht gewinnen.

*Azodicarbonamidinnitrat* bildet ein intensiv gelbes, lockeres, krystallinisches Pulver, das in Alkohol und Aether ganz unlöslich, sehr schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Salpetersäure löslich ist. Aus lauwarmem Wasser lässt es sich, wenn man rasch operirt, umkrystallisiren und bildet dann sehr kleine schiefwinklige Täfelchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 180—184°, ohne zu schmelzen, verpuffen. Bei stärkerem Erhitzen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein (vgl. pag. 42). Die Farbe der wässrigen Lösung ist intensiv gelb, im concentrirteren Zustande ähnelt sie der Lösung des Kaliumdichromats. In Alkalien löst sich das Nitrat mit intensiv dunkelgelber Farbe, die beim Kochen unter Gasentwicklung und Bildung von Ammoniak und Natriumnitrat verschwindet. Die Lösung hat dann, im Gegensatz zu dem gegen Oxydationsmittel indifferenten Azonitrat, stark reducirende Eigenschaften.

Gegen Reductionsmittel ist der Azokörper sehr empfindlich. Schwefelwasserstoff, Eisenoxydul- oder Manganoxydulsalz und Alkali, Zinnchlorür entfärben die Lösung sofort unter Bildung des später zu beschreibenden Hydrazodicarbonamidins. Mit Silbernitrat und Ammoniak entsteht ein sehr charakteristischer orangerother Niederschlag, der schon während des Auswaschens rostbraun wird und sich beim Trocknen völlig zersetzt. Ammoniakalisches Kupfer giebt eine braunschwarze, in Ammoniak schwer lösliche Fällung.

*Azodicarbonamidinpikrat.* Dasselbe fällt als voluminöser, orangerother Niederschlag, wenn die Lösung des Nitrats mit Pikrinsäure, oder besser mit einem Pikrat vermischt wird. Das Salz ist gegen heisses Wasser nicht so empfindlich wie das Nitrat, lässt sich aber doch nur schwer ohne Zersetzung daraus umkrystallisiren und bildet dann orangerothe Blättchen, welche schwer selbst in heissem Wasser, noch schwerer in kaltem löslich sind. Schmelzpunkt 179—180° unter Zersetzung.

0,3216 g gaben 0,3485 Kohlensäure, entspr. 0,9504 C und 0,0663 Wasser entspr. 0,00737 H.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 29,37 | 29,55 |
| H | 2,10 | 2,29 |

Eine Lösung des Sulfats des Azodicarbonamidins erhält man durch Oxydiren von Amidoguanidinsulfat in schwefelsaurer Lösung, eine dunkelgelb gefärbte der freien Base durch Oxydation des Hydrazonitrats mit Bleisuperoxyd. Beide Lösungen geben mit Salpetersäure Fällungen des schwerlöslichen Nitrats.

Man kann von dem Azodicarbonamidin als *basischem* Azokörper erwarten, dass es nicht blos gefärbt, sondern ein Farbstoff ist. In der That färbt sich Wolle in einer wässrigen Lösung des Nitrats in der Kälte — man darf wegen der Zersetzung des Azoamidins durch heisses Wasser nicht kochen — allmählich schwach fleischroth, der Farbstoffcharakter ist also zwar schwach aber deutlich ausgesprochen.

*Hydrazodicarbonamidinnitrat,*

$$NH_2\text{-}C(=NH)\text{-}NH\text{-}NH\text{-}C(=NH)\text{-}NH_2.2NO_3H+H_2O.$$

Dasselbe entsteht bei der Reduction des eben beschriebenen Azonitrats. Am besten suspendirt man dasselbe in Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Sofort beginnt reichliche Abscheidung von Schwefel. Man filtrirt, wenn die letzten Reste des gelben Körpers verschwunden sind, concentrirt die Lösung, bis beim Erkalten reichliche Krystallisation eintritt und befreit das ausgeschiedene Salz durch Umkrystallisiren von einer geringen Menge einer gelben Verunreinigung.

0,5439 g lieferten 0,1880 Kohlensäure, entspr. 0,05127 C und 0,2322 Wasser entspr. 0,0258 H.
0,1411 g lieferten 53,1 ccm Stickgas bei 15,4° und 749,5 mm Druck.
0,4222 verloren im Vacuum 0,0288 Wasser.

| | Berechnet für $C_2H_{10}N_8O_6+H_2O$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 9,23 | 9,42 |
| H | 4,62 | 4,62 |
| N | 43,08 | 43,35 |
| $H_2O$ | 6,92 | 6,82 |

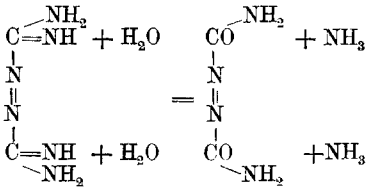
*Salpetersaures Hydrazodicarbonamidin* krystallisirt aus Wasser in leichtlöslichen, grossen, glänzenden Krystallen, die in Alkohol schwerer löslich sind. Der wasserhaltige Körper schmilzt bei 138° unter plötzlicher Gasentwicklung und Bräunung, ohne sich indess unterhalb dieser Temperatur zu verändern, der im Vacuum entwässerte bräunt sich bei längerem Erhitzen schon unter 100° und schmilzt, selbst rasch erhitzt, unter vorheriger Dunkelfärbung ungefähr bei 132°.

*Azodicarbonamid,*

$$NH_2\text{-}CO\text{-}N{=}N\text{-}CO\text{-}NH_2$$

Wenn man Hydrazodicarbonamidinnitrat in heissem Wasser löst und die Lösung 10—15 Minuten auf dem Wasserbade

erhitzt, scheidet unter sehr geringer Gasentwicklung sich dieser Körper reichlich als ein krystallinischer, orangerother Niederschlag ab, dessen Menge sich beim Erkalten noch vermehrt. Die Ausbeute beträgt 34—35 pC. des angewandten Nitrats. Die gelbliche Mutterlauge liefert beim Eindampfen nur noch Ammoniumnitrat neben sehr geringen Mengen eines weissen, schwerlöslichen Körpers von reducirenden Eigenschaften, der wegen Materialmangel nicht näher untersucht werden konnte, Die Analyse des orangerothen Niederschlags ergab die Formel $C_2H_4N_4O_2$, der Körper ist also entstanden nach der Gleichung



0,3914 g lieferten 0,2967 Kohlensäure entspr. 0,0809 Kohlenstoff und 0,1267 Wasser entspr. 0,01407 H.

0,1109 g lieferten 45,4 ccm Stickgas bei 14,0° und 766 mm Druck.

| | Berechnet für $C_2H_4N_4O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 20,69 | 20;67 |
| H | 3,45 | 3,59 |
| N | 48,28 | 48,43 |

*Azodicarbonamid* ist ein orangerothes, krystallinisches Pulver, welches sehr schwer löslich ist in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser. Beim Erhitzen wird es bei 180 — 200° unter Ammoniakentwickelung weiss und hinterlässt einen Rückstand, der hauptsächlich aus Cyanursäure besteht, kenntlich an der sauren Reaction, der Krystallform und dem Verhalten beim Erhitzen.

Gegen Alkali verhält es sich wie der Azokörper, aus dem es entstanden.

Im Gegensatz zu dem Azodicarbonamidin färbt es als indifferente Azoverbindung aus heisser wässriger Lösung Wolle nicht an.

Wenn man Azodicarbonamid mit etwas Phenol vermengt und dann concentrirte Schwefelsäure dazu bringt, so geht es unter heftiger Gasentwicklung in Lösung, während die Flüssigkeit eine dunkelgrüne Farbe annimmt, welche durch Verdünnen in gelb, durch Alkali wieder in grün übergeht. Eine gewisse Aehnlichkeit mit der Liebermann'schen Reaction ist hier nicht zu verkennen. Mischt man hingegen das Azoamid erst mit Schwefelsäure und setzt nach einiger Zeit Phenol zu, so tritt die Reaction sehr viel schwächer oder gar nicht mehr ein.

*Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Salzsäure auf Azodicarbonamid: Hydrazodicarbonamid.*

Azodicarbonamid wird von Schwefelwasserstoff rasch reducirt, doch muss man wegen der Schwerlöslichkeit des Reductionsproductes in der Hitze arbeiten. Der Azokörper wird mit seinem 2—300fachen Gewicht kochenden Wassers übergossen und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis an Stelle des rothen Azokörpers ein rein weisser Niederschlag von Schwefel getreten ist. Aus dem Filtrat krystallisirt das Hydrazodicarbonamid in mikroskopischen, glänzenden, schwer löslichen Täfelchen, deren Kanten häufig abgerundet sind.

Ganz denselben Körper erhält man durch Kochen von Azodicarbonamid mit concentrirter Salzsäure. Der Azokörper geht unter sehr heftiger Gasentwicklung in Lösung; aus dem auf dem Wasserbad getrockneten Rückstand nimmt Wasser Chlorammonium und in sehr geringer Menge einen reducirenden Körper auf, unter Hinterlassung des sehr schwer löslichen Hydrazokörpers, der durch Umkrystallisiren rein erhalten wird.

Die Ausbeuten nach diesem Verfahren sind indess nur schlecht.

0,3684 g lieferten 0,2725 Kohlensäure, entspr. 0,0743 C und 0,1748 Wasser, entspr. 0,01942 H.

0,1146 g lieferten 46,2 ccm Stickgas bei 15,6° und 762,5 mm.

| | Berechnet für $C_2H_6N_4O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 20,34 | 20,15 |
| H | 5,09 | 5,27 |
| N | 47,46 | 47,25 |

Hydrazodicarbonamid schmilzt unter Zersetzung bei 244 bis 245°, ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, unlöslich in Alkohol und Aether. Seine wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Da einerseits die physikalischen Eigenschaften des Körpers seine Auffassung als Harnstoff des Hydrazins nicht gerade begünstigten, andrerseits die Aufklärung seiner Constitution Rückschlüsse auf die der anderen oben beschriebenen Azo- und Hydrazokörper und damit auch auf die des Nitro- und Amidoguanidins gestatten mussten (vgl. theoret. Theil pag. 7), so habe ich zum Vergleich den *Harnstoff des Hydrazins aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat* dargestellt und mit dem Hydrazodicarbonamid identisch gefunden.

1 Mol. Hydrazinsulfat, in viel heissem Wasser gelöst, wurde mit 2 Mol. Kaliumcyanat versetzt. Es trat geringes Aufbrausen ein, aber nach einiger Zeit krystallisirte das Hydrazodicarbonamid mit allen seinen oben beschriebenen Eigenschaften in reichlicher Menge aus.

0,3959 g lieferten 0,2928 Kohlensäure entspr. 0,07985 C und 0,1871 Wasser entspr. 0,0279 Wasserstoff.
0,1130 g lieferten 45,4 ccm Stickstoff bei 13,0° und 758 mm Druck

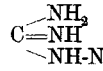
| | Berechnet für $C_2H_6N_4O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 20,34 | 20,17 |
| H | 5,09 | 5,25 |
| N | 47,46 | 47,32 |

Die Mutterlauge lieferte mit Benzaldehyd das oben (pag. 34) beschriebene Benzalsemicarbazid.

## *IV. Diazoguanidin und Derivate.*

Amidoguanidinsalze und Nitrite reagiren in der Kälte in neutraler Lösung nicht mit einander. Beim Erhitzen tritt heftige Gasentwicklung und Zersetzung ein. Wird dagegen in mineralsaurer Lösung unter Vermeidung allzustarker Erwärmung operirt, so entstehen Salze einer neuen Base, des Diazoguanidins.

*Diazoguanidinnitrat,*



Man erhält dasselbe am besten, indem man 1 Mol. (137 g) Amidoguanidinnitrat mit 200 ccm (1 Mol.) 5 mal normaler Salpetersäure übergiesst und in das Gemisch 5 mal normales Natriumnitrit einlaufen lässt, bis alles Amidoguanidin umgewandelt ist, was an dem Auftreten freier salpetriger Säure und Gelbfärbung der Flüssigkeit zu bemerken ist. Man verhindert während der Diazotirung durch Kühlen mit Wasser, dass die Temperatur 40° übersteigt, lässt aber andererseits das Thermometer auch nicht zu sehr heruntergehen, damit das Amidoguanidinnitrat rasch in Lösung geht. Eine Zersetzung des entstehenden Diazonitrats ist dabei nicht zu befürchten.

Die so erhaltene Lösung von Diazoguanidinnitrat überlässt man in flachen Schalen in sehr dünner Schicht der freiwilligen Verdunstung, wobei sich grosse Krystalle des Nitrats, untermischt mit Natriumnitrat, abscheiden. Statt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zu verdunsten, kann man sie auch im Vacuum bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur möglichst schnell zur Trockne einkochen. In beiden Fällen wird die ausgeschiedene Krystallmasse abgepresst, fein zerrieben und rasch mit kochendem absolutem Alkohol ausgekocht, der beim Erkalten Diazoguanidinnitrat in derben Tafeln oder Prismen ausscheidet. Die alkoholische Mutterlauge kann zur Gewinnung weiterer Mengen entweder der Verdunstung überlassen werden, oder mit viel absolutem Aether gefällt werden. Es entsteht eine milchige Trübung, die sich schnell in glänzende Nädelchen

des Diazoguanidins verwandelt. Zur Analyse muss die Substanz zur Vermeidung von Verpuffungen sehr genau mit viel Kupferoxyd gemischt werden.

I. 0,6911 g lieferten 0,2002 Kohlensäure entspr. 0,0546 C und 0,1817 Wasser entspr. 0,02019 H,
0,0903 g lieferten 45,0 ccm Stickgas bei 15,2° und

II. 0,4617 g lieferten 0,1394 Kohlensäure entspr. 0,0380 C und 0,1141 Wasser entspr. 0,01268 H.
0,0797 g lieferten 38,5 ccm Stickgas bei 13,0° und 757 mm Druck.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | $CH_4N_6O_3$ | I. | II. |
| C | 8,10 | 7,90 | 8,23 |
| H | 2,70 | 2,92 | 2,72 |
| N | 56,76 | 56,99 | 56,81 |

Wenn man die rohe Diazoguanidinlösung, statt sie zu verdunsten oder in Vacuum einzukochen, bei gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbad eindampft, besonders bei Gegenwart von $N_2O_3$, lässt sich dem Rückstand durch Alkohol neben unverändertem Diazonitrat Guanidinnitrat entziehen, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Krystallform, den Schmelzpunkt (214°), Verhalten und Zusammensetzung des Guanidinnitrats zeigte.

0,1213 g lieferten 48,4 ccm, Stickgas bei 16,1° und 757 mm. Druck.

| | Berechnet für $CH_5N_3.NO_3H$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 45,90 | 45,96 |

*Diazoguanidinnitrat,* $CH_4N_5.NO_3$, ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht auch in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und schmilzt bei 129°. Im Gegensatz zu anderen Diazoverbindungen zersetzt es sich weder in wässriger Lösung noch in festem Zustande, in kleineren Mengen lässt sich die Lösung des reinen Salzes sogar ohne Zersetzung auf dem Wasserbade eindampfen. Durch Schlag oder Reibung ist es nicht zur Explosion zu bringen, auch beim Erhitzen detonirt es nicht, sondern verpufft nur schwach mit grosser, orangegelber Flamme.

Mit Aminen oder Phenolen liefert es keine Azoverbindungen, weil unter den entsprechenden Bedingungen innere Diazoamidocondensationen eintreten. Durch Reduction des Diazoguanidins sollte man einen Körper $NH_2C:(NH).NH\text{-}NH\text{-}NH_2$ erwarten, den ich indess nicht habe erhalten können.

Als Diazoguanidinnitrat unter Eiskühlung, um die sonst eintretende Erwärmung zu vermeiden, in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde, trat zwar reichliche Abscheidung von Schwefel, zugleich aber auch lebhafte Gasentwicklung ein. Nach Zerstörung alles Diazoguanidins krystallisirte aus dem Filtrat nur reines Guanidinnitrat aus. Ein reducirender Körper war nicht nachzuweisen. Ebensowenig gelang die Reduction unter Anwendung verschiedener anderer Reductionsmittel oder Benutzung des Diazoguanidinchlorhydrats.

*Diazoguanidinchlorhydrat* bildet, ebenso wie das Nitrat aus Natriumnitrit, Salzsäure und Amidoguanidinchlorhydrat dargestellt, grosse, schiefwinklige Tafeln, auf deren Analyse indess verzichtet wurde, da sie von einem eingemengten gelben Zersetzungsproduct nicht zu scheiden waren.

*Diazoguanidinpikrat*, $CH_4N_5.C_6H_3N_3O_7$, wird durch Pikrinsäurelösung aus der Lösung des Diazonitrates in Form gelber, in Wasser sehr schwer löslicher Nädelchen ausgefällt.

0,1400 *g* lieferten 44,0 ccm Stickgas bei 14,8° und 738,5 mm Druck.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 35,55 | 35,74 |

### *Diazotirung in essigsaurer Lösung.*

In essigsaurer Lösung verläuft die Diazotirung des Amidoguanidins anders als in mineralsaurer. Als eine Lösung des Nitrats abwechselnd unter Vermeidung von starker Erwärmung mit Natriumnitrit und Essigsäure im Ueberschuss versetzt wurde, fiel ein gelber, amorpher Körper aus, welcher bei gelindem Erhitzen wie Schiesspulver verpuffte und dessen Analyse die Zusammensetzung $C_2H_8N_{10}O$ ergab. Da die Substanz bei der

Stickstoffbestimmung sich leicht schon zersetzt, ehe die Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, erhält man leicht etwas zu wenig Stickstoff.

I. 0,0854 g gaben 54,3 ccm Stickgas bei 14,4° und 752,5 mm Druck.
II. 0,4617 g „ 0,2147 Kohlensäure entspr. 0,05855 C und 0,1792 Wasser entspr. 0,0199 H.
0,0792 g gaben 50,6 ccm Stickgas bei 15,6° und 756 mm Druck.

| | Berechnet für $C_2N_{10}H_8O$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| C | 12,77 | — | 12,72 |
| H | 4,25 | — | 4,31 |
| N | 74,47 | 73,79 | 74,22 |

Welche Constitution diesem Körper zukommt, den man sich aus 2 Mol. Diazoguanidinhydrat durch Austritt eines Mol. Wasser entstanden denken kann, kann ich noch nicht angeben.

$$\underset{\text{Diazoguanidin-hydrat}}{2\,CH_4N_5OH} = C_2H_8N_{10}O + H_2O.$$

Die von dem Niederschlag $C_2H_8N_{10}O$ abfiltrirte Lösung enthält kein Diazoguanidin, dagegen einen Körper, der mit Silbernitrat eine rostbraune Fällung gab.

### *Bildung von Stickwasserstoffsäure und Cyanamid aus Diazoguanidinsalzen.*

*Einwirkung von ammoniakalischem Silber oder Kupfer auf Diazoguanidinnitrat.* Versetzt man eine Lösung von Diazoguanidinnitrat mit einer ammoniakalischen, ohne Ammoniaküberschuss bereiteten Lösung von Silbernitrat, so fällt ein dicker, gelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen die Zusammensetzung $CN_5Ag_3$ besitzt.

I. 0,2901 g gaben 0,2310 Ag.
II. 0,3005 g „ 0,2397 Ag.
III. 0,2146 g „ 31,2 ccm Stickgas bei 11,5° und 749,5 mm Druck.
IV. 0,3769 g gaben 0,3007 Ag.

| | Berechnet für $CN_5Ag_3$ | Gefunden I. | II. | III. | IV. |
|---|---|---|---|---|---|
| N | 17,24 | — | — | 17,21 | — |
| Ag | 79,80 | 79,63 | 79,77 | — | 79,78 |

Aus dem Filtrat wird durch verdünnte Salpetersäure eine geringe Menge Stickstoffsilber als lichtbeständiger, weisser Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren unter Entwicklung des charakteristischen Geruchs nach Stickwasserstoffsäure in Lösung geht und in trockenem Zustande durch geringe Veranlassung äusserst heftig explodirt. Andere Spaltungsproducte des Diazoguanidins sind nicht aufzufinden. Der gelbe Niederschlag hinterlässt beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure sofort in der Kälte Stickstoffsilber mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften, während Silbernitrat und Cyanamid in Lösung gehen. Zum genauen Nachweis des Cyanamids wurde eine Portion des gelben Niederschlags tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt bis zur schwach sauren Reaction, noch etwas Niederschlag zugesetzt bis zur Neutralität, filtrirt, das Filtrat nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure rasch auf dem Wasserbad eingedampft*) und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten glänzende, zerfliessliche Krystalle von *Cyanamid*, welches beim Erhitzen sich polymerisirte und mit ammoniakalischem Silber und Kupfer die charakteristischen Niederschläge gab. Das Silbersalz wurde analysirt.

0,2881 g gaben 0,2429 Ag.

0,2682 g „ 25,5 ccm Stickgas bei 17,8° und 756,5 mm Druck.

| | Berechnet für $CN_2Ag_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| N | 10,94 | 10,95 |
| Ag | 84,38 | 84,35 |

Der ursprüngliche Niederschlag von der Zusammensetzung $CN_5Ag_3$ konnte nun ebensogut das Silbersalz einer Verbindung $CN_5H_3$ gewesen sein, die im Momente, wo sie durch Säuren

*) Vgl. Volhard, Journ. f. prakt. Chemie [2] **9**, 15.

in Freiheit gesetzt wurde, in Cyanamid $CN_2H_2$ und Stickwasserstoffsäure $N_3H$ zerfiel, wie sie auch ein molekulares Gemisch von Cyanamidsilber, $CN_2Ag_2$, und Stickstoffsilber, $N_3Ag$, gewesen sein konnte, aus welchem Säuren das Cyanamidsilber lösten, unter Zurücklassung von Stickstoffsilber.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden einige Versuche angestellt. Da Stickstoffsilber in Ammoniak löslich ist, Cyanamidsilber kaum, so musste sich die Zusammensetzung des Niederschlags, falls er ein Gemisch war, ändern, wenn er mit Ammoniak behandelt oder bei Gegenwart von viel Ammoniak gebildet wurde.

1) Eine Portion des wie oben erhaltenen Niederschlags, dessen richtige Zusammensetzung durch Analyse*) controlirt war, wurde noch feucht mit Ammoniak von 10 pC. übergossen und unter Erneuerung des Ammoniaks einige Zeit bei Zimmertemperatur digerirt. Durch Salpetersäure fiel aus dem Ammoniak Stickstoffsilber. Der ungelöste Theil wurde der Analyse unterworfen.

0,3656 g lieferten 0,3045 Ag.

| | Berechnet für $CN_5Ag_3$ | Gefunden | Berechnet für $CN_2Ag_2$ |
|---|---|---|---|
| Ag | 79,80 | 83,26 | 84,38 |

Der nicht mit Ammoniak behandelte Antheil der gelben Silberverbindung hatte ergeben 79,78 pC. Ag.

2) 1,5 g Diazoguanidinnitrat (1 Mol.) wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von 6 g Silbernitrat in 3 mal so viel Ammoniak von 10 pC. versetzt, als nöthig war, das Silber in Lösung zu halten. Das Filtrat von dem entstehenden gelben Niederschlag liess mit Salpetersäure viel mehr Stickstoffsilber fallen, als wenn kein Ammoniaküberschuss vorhanden gewesen wäre. Der gelbe Niederschlag wurde analysirt.

I. 0,4248 g lieferten 0,3444 Ag.

II. 0,3620 g lieferten 0,4469 Ag.

III. 0,4196 g lieferten 51,0 ccm Stickgas bei 19,9° und 760 mm Druck.

*) Analyse IV. (pag. 49).

| Berechnet für $CN_5Ag_3$ | Gefunden | | | Berechnet für $CN_2Ag_2$ |
|---|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. | |
| N 17,24 | — | — | 13,92 | 10,94 |
| Ag 79,80 | 81,07 | 81,00 | — | 84,38 |

Wie man sieht, nähert sich die Zusammensetzung der bei Gegenwart von viel Ammoniak erhaltenen Niederschläge der des Cyanamidsilbers, und wenn man nicht annehmen will, dass auch Ammoniak zersetzend wirkt, muss man den Niederschlag der Zusammensetzung $CN_5Ag_3$ für ein molekulares Gemenge von Cyanamidsilber und Stickstoffsilber*) ansehen.

Auffällig bleibt allerdings, dass dieses Gemisch durch Stoss oder Schlag garnicht und beim Erhitzen sehr viel schwächer explodirt als Stickstoffsilber.

Die Zersetzung des Diazoguanidinnitrats ist also nach der Gleichung vor sich gegangen:

$$\underset{\text{Diazoguanidinnitrat}}{CH_4N_5.NO_3} = CN_2H_2+N_3H+NO_3H,$$

wobei das Cyanamid und die Stickwasserstoffsäure als unlösliche Silbersalze ausgefallen sind.

Für die Richtigkeit dieser Anschauung spricht auch das Verhalten der Diazoguanidinsalze gegen ammoniakalisches Kupfer.

Diazoguanidinsalze mit einer ohne Ammoniaküberschuss bereiteten Lösung von Kupfersulfat versetzt, lassen einen schwarzbraunen Niederschlag vom Aussehen des Cyanamidkupfers fallen. Das Filtrat enthält *sehr viel* Stickwasserstoffsäure, der Niederschlag dagegen keine Spur davon, sondern besteht aus wenig amidotetrazotsaurem Kupfer**) und sehr viel Cyanamidkupfer.

Im Fall der Niederschlag $CN_3Ag_5$ ein chemisches Individium darstellte, müsste hier analog ein Körper $(CN_5)_2Cu_3$

*) Der bei der Darstellung in Lösung bleibende Antheil von Stickstoffsilber ist so gering, dass die procentische Zusammensetzung des Niederschlags dadurch nicht merklich beeinflusst werden kann.

**) Dasselbe verdankt seine Enstehung einer Nebenreaction.

erwartet werden, der mit Säuren entsprechend der Silberverbindung Stickwasserstoff zu entwickeln hätte. Da nun hier kein Derivat eines Körpers $CN_5H_3$, sondern Stickwasserstoffsäure und Cyanamid entstehen, so ist ein Gleiches auch bei der Einwirkung ammoniakalischen Silbers anzunehmen.

*Darstellung der Stickwasserstoffsäure.* Ebenso wie ammoniakalisches Silber wirkt Natronhydrat und andere ätzende Alkalien auf Diazoguanidinsalze. Hier lässt sich das Entstehen von Cyanamid dadurch nachweisen, dass die alkalische Lösung der Diazoguanidinsalze mit *wenig* ammoniakalischem Silber versetzt, einen gelben Niederschlag giebt, *der ohne Hinterlassung von Stickstoffsilber* in Säuren löslich ist, und aus dem man, wie oben beschrieben, reines Cyanamid isoliren kann. Also auch hier ist ein Zwischenproduct $CN_5H_3$ nicht nachweisbar. Ebensowenig gelang es, neben der Stickwasserstoffsäure ein anderes Spaltungsproduct des Diazoguanidins als Cyanamid nachzuweisen, speciell auch keinen Harnstoff, dessen Entstehen a priori zu vermuthen war.

Zur Darstellung der Stickwasserstoffsäure ist es nicht nöthig, die Diazoguanidinsalze zu isoliren, es genügt die rohe durch Diazotiren von Amidoguanidinsalzen erhaltene Lösung.

Man versetzt dieselbe mit einer Lösung von etwas mehr als 2 Mol. Natronhydrat, worauf momentan Spaltung und Stickwasserstoffbildung erfolgt. Dann säuert man an und kocht an einem kurzen Rückflusskühler mit vorgelegter Natronlauge, bis alle Stickwasserstoffsäure überdestillirt ist, was eine halbe bis eine Stunde erfordert. Man kann das Ende der Destillation daran erkennen, dass beim Oeffnen des Kolbens der starke und unangenehme Geruch der Stickwasserstoffsäure verschwunden ist.

Die in der Vorlage enthaltene Lösung von Stickstoffnatrium liefert in einem mit Tropftrichter und gutem Kühler versehenen Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure destillirt reine wasserhaltige Stickwasserstoffsäure in nahezu berechneter Ausbeute.

Die so erhaltene Stickwasserstoffsäure besitzt alle von Curtius angegebenen Eigenschaften, Leichtflüchtigkeit, charak-

teristischen sehr unangenehmen Geruch, Explosivität und die Fähigkeit, aus Silber-, Quecksilberoxydul- und Bleisalzen explosive weisse Salze zu fällen.

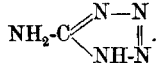
Das Silbersalz wurde durch Abdampfen mit Schwefelammonium analysirt*).

I. 0,3386 g lieferten 0,2443 Ag.
II. 0,5621 g lieferten 0,4042 Ag.

| | Berechnet für $N_3Ag$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| Ag | 72,00 | 72,15 | 71,91 |

Da man Amidoguanidinnitrat leicht in grosser Menge darstellen kann, glaube ich, dass diese Methode zur Darstellung der Stickwasserstoffsäure bequemer und einfacher ist, als die von Curtius**) und von Nölting und Grandmougin***) angegebenen Methoden. Explosionsgefahr bei der Destillation der Säure, welche ja dabei in verdünntem Zustande erhalten wird, ist nach meinen Erfahrungen bei vorsichtigem Operiren nicht vorhanden.

*Amidotetrazotsäure,*



Wenn man Diazoguanidinsalze mit verdünnten Säuren am Rückflusskühler kocht, entsteht neben Stickwasserstoffsäure noch eine andere Säure von der Zusammensetzung $CN_5H_3$, die bei der Einwirkung von Ammoniak als Hauptproduct auftritt.

---

*) Eine Portion des Salzes, welche zweimal mit Salpetersäure, dann zweimal mit Königswasser im Porzellantigel abgedampft war, um es zur Analyse in Chlorsilber zu verwandeln, explodirte noch heftig, als es vorsichtig erhitzt wurde.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3203 b, **24**, 3341; Journ. f. prakt. Chem. **43**, 207.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 2546.

Ohne gleichzeitige Bildung von Stickwasserstoffsäure entsteht dieser Körper durch Einwirkung von Acetaten oder Carbonaten auf Diazoguanidinsalze.

Zur Darstellung dieser Säure — Amidotetrazotsäure — versetzt man am bequemsten die wie oben beschrieben dargestellte Lösung von 1 Mol. Diazoguanidinnitrat mit 1 Mol. festem Natriumacetat und kocht auf. Beim Erkalten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit Blättern der neuen, in kaltem Wasser schwer löslichen Säure, die durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten wird und bei 199°, corrigirt bei 203°, schmilzt. Die Analyse ergab die Formel $CH_3N_5 + H_2O$. Bei der Verbrennung muss man sehr viel metallisches Kupfer vorlegen, bis zu 35 cm, weil sonst Kohlenstoff und Stickstoff stets zu hoch ausfallen.

I. 0,4338 g lieferten 0,1879 Kohlensäure entspr. 0,05125 C und 0,1937 Wasser entspr. 0,02145 H.
II. 0,1345 g lieferten 80,5 ccm Stickgas bei 20,6° und 745 mm Druck.
III. 0,1189 g lieferten 73,1 ccm Stickgas bei 21,0° und 744 mm Druck.
IV. 0,3099 g verloren bei 110° 0,0553 Wasser.
V. 0,3153 g verloren bei 110° 0,0555 Wasser.

| | Berechnet für $CN_5H_3 + H_2O$ | Gefunden | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. | II. | III. | IV. | V. |
| C | 11,64 | 11,81 | — | — | — | — |
| H | 4,85 | 4,92 | — | — | — | — |
| N | 67,96 | — | 67,75 | 68,13 | — | — |
| $H_2O$ | 17,48 | — | — | — | 17,84 | 17,60 |

Amidotetrazotsäure bildet glänzende Blätter oder grosse Prismen, welche mit saurer Reaction schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether löslich sind.

Löslichkeitsbestimmung.

17,7978 g bei 18,4° gesättigter wässriger Lösung hinterliessen 0,1703 trockne Amidotetrazotsäure, entspr. 0,20636 krystallwasserhaltiger Säure.

1 Theil kryst. Säure erfordert also 85,25 Theile Wasser von 18,4°.

Wie in dem theoretischen Theile erwähnt, hat Herr Dr. Gerlach den Stickstoff der Amidotetrazotsäure auf meine Veranlassung nach der Kjeldahl'schen Methode bestimmt und gefunden, dass nur ein Fünftel desselben als Ammoniak austritt,

| | Berechnet für $CH_3N_5+H_2O$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| 1 Atom N | 13,59 | 14,15 | 14,27 |

ein Ergebniss, welches sehr zu Gunsten der im theoretischen Theil von mir aufgestellten Formel der Amidotetrazotsäure spricht*).

*) Zur Beurtheilung, in wie weit die Regel zutrifft, dass die Amidoguanidinderivate bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl nur diejenigen Stickstoffatome als Ammoniak austreten lassen, welche nicht untereinander gebunden sind, stelle ich hier die Werthe zusammen, welche Dr. Gerlach bei der Analyse einiger anderer der oben erwähnten Körper gefunden hat. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von Salpetersäure für jedes Molekül derselben ein Molekül Ammoniak in Abzug zu bringen ist, welches durch die Säure zerstört wird.

$$NO_3H+NH_3 = N_2O + 2H_2O.$$

So liefert z. B. Ammoniumnitrat gar kein Ammoniak, Guanidinnitrat nur 2 Moleküle. Die Werthe der letzten Columne sind unter Voraussetzung der obigen Regel berechnet, wobei noch der Abzug für etwa vorhandene Salpetersäure gemacht ist. Wie man sieht, stimmen die berechneten Werthe genügend mit den gefundenen überein, um einen Schluss auf die Zahl der untereinander gebundenen Stickstoffatome zuzulassen.

| | Gesammt-N | Gesammt N | Berechnet N |
|---|---|---|---|
| Nitroguanidin | 53,85 | 26,71<br>26,67 | 26,92 |
| Salzsaures Amidoguanidin | 50,68 | 25,11<br>25,19 | 25,34 |
| Hydrazinsulfat | 21,24 | 0,00 | 0,00 |
| Azodicarbonamidinnitrat | 46,67 | 12,54 | 11,68 |
| Azodicarbonamid | 48,28 | 24,38 | 24,14 |
| Hydrazodicarbonamid | 47,46 | 22,36 | 23,73 |
| Diazoguanidinnitrat | 56,76 | 9,65<br>9,59 | 9,46 |
| Gemisch von $CN_2Ag_2$ und $N_3Ag$ ($CN_5Ag_3$) | 17,24 | 7,11<br>7,11 | 6,90 |

Herr Prof. Kobert in Dorpat war so freundlich, die Säure in Form ihres Natronsalzes, $CH_2N_5Na + 3H_2O$, auf ihre physiologische Wirksamkeit zu prüfen und mir darüber Folgendes mitzutheilen: „Amidotetrazotsaures Natrium erwies sich selbst in Dosen von 4—5 g für Katzen und Hunde als *ungiftig*, selbst Einspritzung ins Blut wurde ertragen."

Mit dieser Indifferenz steht im Einklang die zufällig von mir gemachte Beobachtung, dass auf wässrigen Lösungen der Säure Schimmelpilze üppig wuchern. Was dabei aus der Säure wird, ist noch nicht untersucht.

*Amidotetrazotsäure* wird durch Permanganat in alkalischer Lösung leicht unter Gasentwicklung angegriffen und scheint dabei völlig zerstört zu werden, wenigstens konnte viel Kohlensäure und Blausäure nachgewiesen werden. Amidotetrazotsäure ist eine wohlcharakterisirte einbasische Säure, deren Verwandtschaft zu den Basen je nach der Natur derselben sehr wechselt. Kocht man ihre wässrige Lösung mit Blei- oder Calciumcarbonat, so bleibt der grösste Theil der Säure unverändert und es geht nur sehr wenig Kalk resp. Blei in Lösung. Mit Kalkhydrat gekocht erhält man eine wässrige Lösung des Kalksalzes, aus der aber bereits Kohlensäure fast allen Kalk wieder abscheidet. Baryumcarbonat dagegen führt die Säure, wenn auch schwierig so doch vollständig, in ihr Barytsalz über, leicht geht die Salzbildung mit Natriumcarbonat vor sich. Doch werden diese Salze schon durch Essigsäure zersetzt. Andererseits werden aus Kupfersalzen, Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydulnitrat bereits durch die wässrige Lösung der Säure die betreffenden Metallsalze abgeschieden, doch lösen sich diese Fällungen in Mineralsäuren.

Aus Silbernitratlösung endlich wird das Silber durch die Säure ebenso vollständig abgeschieden, wie mit Chlorwasserstoffsäure, und der entstehende Niederschlag ist selbst in heisser Salpetersäure sehr schwer löslich. In dieser Abstufung ist eine gewisse Analogie mit Cyanwasserstoffsäure nicht zu verkennen.

Besonders charakteristisch für die Amidotetrazotsäure ist das Kupfersalz, welches, unlöslich in Essigsäure, selbst durch die geringsten Mengen der Amidosäure als grüner, schleimiger Niederschlag auf Zusatz von Kupfersulfat und Natriumacetat gefällt wird. Leider hält dasselbe hartnäckig Schwefelsäure zurück, so dass auf die Analyse verzichtet werden musste.

*Amidotetrazotsaures Natrium*, $CH_2N_5Na + 3H_2O$, aus Natriumcarbonat und der Säure dargestellt, bildet ausserordentlich grosse, dicke, in Wasser leichtlösliche Prismen, welche mechanisch viel Mutterlauge eingeschlossen halten. Seine wässrige Lösung reagirt deutlich alkalisch.

I. 0,4319 g verloren bei 110—120° 0,1436 Wasser.
II. 0,4363 g verloren bei 110—130° 0,1463 Wasser.
III. 0,1927 g lieferten 0,0624 $Na_2SO_4$.

| | Berechnet für $CH_2N_5Na + 3H_2O$ | Gefunden I. | Gefunden II. | Gefunden III. |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 33,54 | 33,25 | 33,53 | — |
| Na | 14,28 | — | — | 14,31 |

Mit den Lösungen von Metallsalzen giebt das Natriumsalz folgende Reactionen: Die Salze von Aluminium, Zink, Mangan, Cadmium, Silber und Quecksilber werden weiss gefällt, Kobaltsalze hellröthlich, Nickelsalze hellbläulich, Eisenoxydsalze braun, Kupferoxydsalze grün. Bleisalze werden nicht gefällt.

*Amidotetrazotsaures Baryum*, $(CH_2N_5)_2Ba + 5H_2O$ (?). Da das Salz in Wasser sehr leicht löslich ist und schlecht krystallisirte, wurde die heisse concentrirte Lösung desselben mit heissem Alkohol versetzt, worauf das Salz beim Erkalten in schönen Nadeln anschoss, denen indess auch Körner — wahrscheinlich ein wasserärmeres Salz — in geringen Mengen beigemengt waren. Die mit zwei verschiedenen Präparaten ausgeführten Wasserbestimmungen ergaben daher keine zufriedenstellenden Resultate (gefunden 21,76 und 21,91 pC., berechnet für 5 Mol. Wasser 22,78).

I. 0,2539 g wasserfreies Salz lieferten 0,1945 $BaSO_4$.
II. 0,1889 g „ „ lieferten 0,1446 $BaSO_4$.

| | Berechnet für $(CH_2N_5)_2Ba$ | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|
| Ba | 44,92 | 44,99 | 44,98 |

*Amidotetrazotsaures Silber,* $CH_2N_5Ag$, fällt als weisser, etwas kleistriger, am Lichte unveränderlicher Niederschlag aus den gemischten Auflösungen von Silbernitrat und der Säure. Sehr schwer löslich selbst in warmer Salpetersäure. Beim Erhitzen verpufft es.

0,2409 g lieferten 0,1332 Ag.

| | Berechnet für $CH_2N_5Ag$ | Gefunden |
|---|---|---|
| Ag | 56,25 | 56,12 |

*Salzsaure Amidotetrazotsäure,* $CH_3N_5.HCl + H_2O$. In warmer rauchender Salzsäure löst sich Amidotetrazotsäure sehr reichlich auf und beim Erkalten krystallisiren schöne, schief abgeschnittene Prismen des Chlorhydrats, welches in Wasser weit leichter löslich ist als die Amidosäure selbst. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt chlorfreie Amidotetrazotsäure aus. Die Verbindung verliert im Vacuum ihr Krystallwasser, bei 95—100° geht mit dem Wasser allmählich auch sämmtliche Salzsäure weg und es hinterbleibt reine Amidotetrazotsäure.

I. 0,2105 g gaben nach Carius 0,2143 AgCl entspr. 0,0530 Cl.
II. 0,2644 g „ „ „ 0,2704 AgCl entspr. 0,0669 Cl.
III. 0,2594 g verloren im Vacuum 0,0331 Wasser.
IV. 0,4531 g verloren bei 95—100° 0,1763 $H_2O$ + HCl.
V. 0,2959 g „ „ 95—100° 0,1171 $H_2O$ + HCl.

| | Berechnet für $CH_3N_5.HCl + H_2O$ | Gefunden I. | II. | III. | IV. | V. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl | 25,45 | 25,18 | 25,30 | — | — | — |
| $H_2O$ | 12,90 | — | — | 12,76 | — | — |
| $H_2O$+HCl | 39,07 | — | — | — | 38,91 | 38,83 |

*Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidotetrazotsäure.*

Wenn man gleiche Moleküle in Natronhydrat gelöste Amidotetrazotsäure und Natriumnitrit vermischt und in verdünnte

Salzsäure unter guter Kühlung einlaufen lässt, erhält man eine Lösung, welche alle Eigenschaften der Lösung eines Diazokörpers zeigt. An eine Isolirung des Diazotetrazols ist wegen seiner Explosivität indess nicht zu denken; die einigermassen concentrirte wässrige Lösung explodirt selbst bei $0^0$ nach wenigen Augenblicken ziemlich heftig unter Zertrümmerung des Gefässes. Dabei wird ein Theil der Flüssigkeit herumgeschleudert, ohne dass das darin enthaltene Diazotetrazol explodirt. Solche Tröpfchen explodiren beim Eintrocknen nach einiger Zeit mit der Heftigkeit des Jodstickstoffs. Ich habe diese Explosionen sehr oft beobachtet und niemals bemerken können, dass die Diazoverbindung sich vorher als Oel oder fester Körper abgeschieden hätte, es scheint also hier thatsächlich der meines Wissens noch nicht beobachtete Fall einer *Explosion in wässriger Lösung* bei $0^0$ vorzuliegen.

Verdünntere Lösungen des Diazokörpers explodiren nicht, zersetzen sich aber allmählich unter Gasentwicklung.

Um die Explosion sicher hervorzurufen, verfährt man am besten folgendermassen:

Man löst 2,0 g Natriumnitrit in einer Auflösung von 4 g Säure in 8 ccm 20procentiger Natronlauge und lässt diese Mischung unter Umschwenken aus einer Bürette rasch in ein Becherglas einlaufen, welches 8 ccm rauchende Salzsäure und soviel Eis — etwa 30—40 g — enthält, dass am Schluss der Operation noch Eisstücke in der Flüssigkeit herumschwimmen. Etwa 1 Minute später hört man einzelne Knalle in der Flüssigkeit und gleich darauf tritt die Explosion ein.

Falls man zu wenig Eis anwandte, so dass während der Operation Erwärmung eintritt, zersetzt sich meist die Lösung ohne Explosion unter stürmischer Gasentwicklung und starker Erhitzung.

Um den in der Lösung enthaltenen Körper als Diazoverbindung genauer zu charakterisiren, habe ich vorläufig zwei Azoverbindungen aus demselben dargestellt.

Dieselben verhalten sich wie echte Azokörper, werden

von Zinnchlorür sofort entfärbt und färben die thierische Faser leicht an.

*Tetrazol-azo-dimethylanilin,*

$CN_4H.N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2$.

Durch Vermischen der verdünnten Lösungen gleicher Moleküle der Componenten und Zusatz von essigsaurem Natrium fällt der Azokörper als zinnoberrother Niederschlag aus, der mit rothgelber Farbe schwer in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt bildet er schön pfirsichrothe Blätter.

0,2458 g lieferten 0,4480 Kohlensäure entspr. 0,1222 C und 0,1178 Wasser entspr. 0,1309 H.

0,1353 g lieferten 53,9 ccm Stickgas bei 21,8° und 755 mm Druck.

| | Berechnet für $C_9H_{11}N_7$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 49,77 | 49,72 |
| H | 5,07 | 5,28 |
| N | 44,88 | 45,16 |

Im Röhrchen erhitzt beginnt sich der Körper bei 150° zu zersetzen und verpufft etwa bei 155°. Tetrazolazodimethylanilin besitzt nur noch schwach basische Eigenschaften, mit Salzsäure bildet es ein braungrünes Chlorhydrat, das aber schon durch Wasser wieder zersetzt wird. Die Gegenwart der Gruppe $CN_4H$ dagegen ertheilt der Verbindung Säurecharakter. Das *Natriumsalz* krystallisirt aus Wasser in carmoisinrothen, kleinen, glänzenden, rhombischen Octaedern, aus Natronlauge, worin es schwerer löslich ist, in Nadeln, welche der Chromsäure täuschend ähnlich sehen.

*Tetrazol-azo-β-Naphtylamin,*

$CN_4H\text{-}N{=}N\text{-}C_{10}H_6NH_2$,

fällt als leuchtend hellrother, voluminöser Niederschlag, wenn man salzsaure Lösungen von Diazotetrazotsäure und β-Naphtylamin vermischt. In Wasser kaum löslich mit rother Farbe, ziemlich schwer mit dunkelrother Farbe in absolutem Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es als grünglänzendes Pulver oder

bei langsamer Verdunstung in halbkugelförmigen, dunkelrothen, fast schwarzen Gebilden mit grüner Oberflächenfarbe, die bei ca. 184° ohne zu schmelzen verpuffen. Von Natronlauge wird es leicht gelöst.

0,3196 g lieferten 0,6466 Kohlensäure entspr. 0,1763 C und 0,1145 Wasser entspr 0,01272 H.

0,1513 g lieferten 54,3 ccm Stickgas bei 20,5° und 757 mm Druck.

| | Berechnet $C_{11}H_9N_7$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 55,23 | 55,18 |
| H | 3,77 | 3,95 |
| N | 41,00 | 40,81 |

Ueber weitere Tetrazolderivate hoffe ich bald berichten zu können.

---

Zum Schluss seien die Resultate der vorliegenden Arbeit nochmals kurz zusammen gefasst:

1) Der von Jousselin als Nitrosoguanidin bezeichnete Körper ist nicht Nitroso- sondern Nitroguanidin und es kommt ihm sehr wahrscheinlich die unsymmetrische Constitution zu. Nitroguanidin hat sowohl saure als basische Eigenschaften.

2) Durch Reduction geht das Nitroguanidin in Amidoguanidin über, eine starke Base, welche wohlcharakterisirte Salze bildet. Ein Wasserstoffatom in den Amidoguanidinsalzen lässt sich durch Kupfer vertreten, indem Salze des Kupferamidoguanidins entstehen. Mit Essigsäure entsteht ein nicht mehr spaltbares, basisches Acetylderivat, mit Benzaldehyd ein basisches Hydrazon.

Durch Hydrolyse zerfällt das Amidoguanidin unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin. Diese Reaction liefert ein ergiebiges Verfahren zur Darstellung des Hydrazins.

3) Oxydationsmittel führen das Amidoguanidin in saurer Lösung in Salze des Amidins der Azodicarbonsäure (Azodicarbonamidin) über, welche durch Kochen mit Wasser in Azodicarbonamid verwandelt werden.

Beide Azokörper gehen durch Reduction in Hydrazoverbindungen über (Hydrazodicarbon-amidin und -amid). Letzteres entsteht auch aus Hydrazin und Kaliumcyanat; dadurch wird die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt, und daraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit die unsymmetrische Formel des Amidoguanidins.

4) Salpetrige Säure wandelt die Amidoguanidinsalze in Diazoguanidinsalze um. Letztere zerfallen durch Aetzalkalien unter Bildung von Cyanamid und Stickwasserstoffsäure, die auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. Durch Einwirkung von Carbonaten oder Acetaten entsteht dagegen eine Säure, Amidotetrazotsäure, welche ihre sauren Eigenschaften dem ringförmigen Complex $CN_4H$ verdankt. Diese Säure liefert durch Diazotiren eine ganz ausserordentlich explosive Diazoverbindung, welche mit Dimethylanilin und $\beta$-Naphtylamin Azofarbstoffe erzeugt.