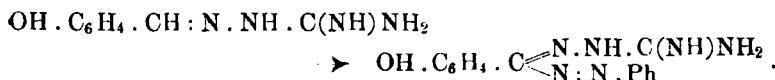


399. Edgar Wedekind: Ueber o-Oxyguanazylbenzol.

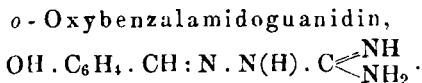
{Notiz aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]
(Eingegangen am 3. October.)

Gelegentlich der Versuche, die zum Abbau¹⁾ des Diphenyltetrazols zum Bladin'schen Phenyltetrazol führten, wurde mitgetheilt, dass das *o*-Oxybenzalamidoguanardin sich als ein ungeeignetes Ausgangsmaterial erwies, da es sich durch Kuppelung mit Benzoldiazoniumchlorid nicht in ein reines *o*-Oxyguanazylbenzol überführen liess:



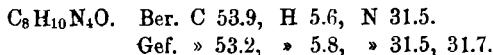
Durch weitere Verfolgung der Eigenschaften des zuerst genannten Körpers hat sich nun ergeben, dass sich die freie Base, *o*-Oxybenzal-amidoguanidin, direct aus dem Reactionsgemisch von Amidoguanidin-nitrat und Salieylaldehyd isoliren lässt, und dass diese unter Anwendung von gewissen Vorsichtsmaassregeln die Fähigkeit besitzt, sich mit Diazoniumchlorid zu einem *o*-Oxyguanazylbenzol zu verbinden.

Letzteres zeigt zugleich die Eigenschaften einer Guanazylverbindung und eines Phenols, löst sich leicht in Alkalien, um beim Ansäuern wieder herauszufallen, ist aber in krystallisirtem Zustande nur mit schlechten Ausbeuten zu erhalten. Zum Unterschied von dem früher beschriebenen²⁾ Product entsteht bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure kein explosibler Körper, sondern eine braune, äusserst schwerlösliche Substanz, welche wahrscheinlich ein nitrirtes *o*-*I*-Oxy-diphenyltetrazol ist.



11 g Amidoguanidinnitrat werden in so wenig warmem Wasser gelöst, dass gerade in der Kälte nichts ausfällt, und mit 9.5 g Salicylaldehyd unter Zugabe von concentrirter Kalilauge so lange geschüttelt, bis der Geruch des Salicylaldehyds verschwunden ist. Darauf wird bis zur vollständigen Fällung Kohlensäure eingeleitet und der gebildete Niederschlag nach gründlichem Waschen viermal aus heissem Wasser umkristallisiert. Rohausbeute 14.7 g.

Zur Analyse wird im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.



¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte 31, 942 ff.

²⁾ loc. cit. 945.

Farblose Nadeln, die häufig zu kugeligen Aggregaten angeordnet sind, vom Schmp. 100—102°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether und Ligroin. Leicht löslich in Alkalien, ohne von Säuren wieder ausgefällt zu werden. Mit Essigsäure entsteht das früher eingehend beschriebene Acetat. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst sich die Base mit intensiv gelber Farbe, die auf Zugabe von Wasser verschwindet; gegen mässig concentrirte Salpetersäure ist sie ziemlich beständig. Eine wässrige Lösung der Base giebt mit viel Bromwasser einen charakteristischen, anfangs bräunlich, später gelb gefärbten Niederschlag.

o-Oxyguanazylbenzol,



7 g *o*-Oxybenzalamidoguanidin werden in einer Mischung von 50 ccm Alkohol und 35 ccm Wasser gelöst und gut gekühlt; dazu giebt man eine mit Soda genau neutralisierte Diazolösung aus 3.5 g Anilin, 10.5 g concentrirter Salzsäure, 7 g Natriumnitritlösung (1 : 2) und 70 g Wasser, anfangs tropfenweise, später schneller. Der sofort entstehende gelbe Niederschlag bleibt kurze Zeit stehen, wird dann gründlich gewaschen und getrocknet. Die etwas umständliche Reinigung erfolgt zunächst durch Umlösen aus verdünntem Alkohol, darauffolgendes Auflösen in verdünnter Natronlauge und genaues Ausfällen mit Schwefelsäure; schliesslich erhält man durch Krystallisation aus sehr wenig siedendem Alkohol schöne, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 191—192°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}$. Ber. N 29.82. Gef. N 29.74.

Das Oxyguanazylbenzol löst sich in verdünnten, warmen Alkalien mit intensiv rothgelber Farbe auf, um beim Ansäuern als hellgelbes Pulver wieder auszufallen. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelbraunroth gefärbt; auf Zusatz von Wasser gelbbrauner Niederschlag. Der Körper besitzt noch schwach basische Eigenschaften.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure erhält man eine tiefrote Lösung, die auf Zusatz von Wasser einen orange-gelben Körper fallen lässt. Letzterer ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Nitrobenzol schwer löslich und wird durch Fällung mit Aether-Ligroin als braunes, nicht krystallisirbares Pulver gewonnen.

Die Studien über Guanazylverbindungen werden fortgesetzt behufs Gewinnung der Derivate des Methans und der Ameisensäure.