

171. K. A. Hofmann, Heinrich Hock und Rudolf Roth:
Diazoverbindungen aus Amidoguanidin, Beiträge
zur Kenntnis der Diazohydrazoverbindungen (Tetrazene).

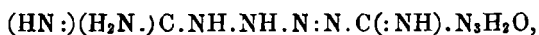
[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 9. April 1910.)

K. A. Hofmann und Rudolf Roth¹⁾ haben kürzlich mitgeteilt, daß Amidoguanidinnitrat mit Natriumnitrit ohne Säurezusatz in der Kälte das farblose, schön krystallisierte Diazohydroxyd, $C_2N_{10}H_7.OH$, liefert, aus dem durch konzentrierte Säuren farblose, leicht hydrolysierbare Salze, $C_2N_{10}H_7.X$, entstehen, unter denen sich besonders das Perchlorat, $C_2N_{10}H_7.ClO_4$, durch furchtbare Explosionskraft auszeichnet. Da beim Kochen mit Wasser gegen vier Atome Stickstoff austreten, wurde auf das Vorhandensein von 2 Diazogruppen geschlossen, deren eine als Diazoamidokette den Zusammenhang zwischen den beiden Kohlenstoffatomen bilde, während die andere als Diazohydratgruppe salzbildend wirke.

Die nähere Untersuchung, über die wir hier berichten wollen, hat es wahrscheinlich gemacht, daß die von uns als Diazohydroxyd bezeichnete Substanz $C_2N_{10}H_8O$ die Pseudobase jener Salze ist, indem eine Stickstoffkette entweder als freie Nitrosamingruppe, $.NH.NH.NO$, oder als Antidiazohydratgruppe, $.NH.N:N.OH$, mit innerer Salzbildung vorliegt und bei der Säureaufnahme eine Umlagerung erfolgt.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Kohlenstoffatomen wird durch eine Diazohydrazogruppe (Tetrazen- oder Buzyलगruppe²⁾), $.N:N.NH:NH.$, bewirkt im Sinne der Formel



nach der man unsere Substanz Guanyl-nitrosoamidoguanyl-tetrazen oder Guanyl-diazoguanyl-tetrazen nennen kann.

Diesen Einblick in den Bau des bei mittlerer Temperatur auffallend beständigen Moleküls gewährte die Aufspaltung mit Natronlauge, die einerseits zu Ammoniak und Cyanamid, andererseits zu dem beim Ansäuern schließlich entstehenden Tetrazylazoimid von Thiele und Ingle³⁾ führte.

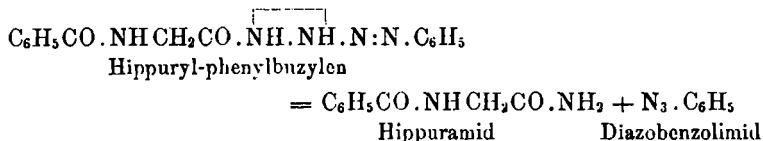
Die von uns beobachtete Spaltung entspricht der von Th. Curtius an seinem Hippuryl-phenylbuzylen als Hauptreaktion beobachteten

¹⁾ Diese Berichte **43**, 682 [1910].

²⁾ Th. Curtius, diese Berichte **26**, 1266 [1893].

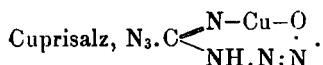
³⁾ Ann. d. Chem. **287**, 239.

und für das nicht isolierte Phenylbuzylen angenommenen Zerlegung. Der von Curtius¹⁾ als Hauptreaktion nachgewiesene Zerfall:



führt in unserem Beispiel zu Ammoniak, Cyanamid und Tetrazylazoimid, wenn dem zunächst gebildeten Aziddiazoguanidin bzw. Azidnitrosoamidoguanidin, $\text{N}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}_3\text{H}_5\text{O}$, durch Ansäuern Gelegenheit gegeben wird, unter Wasseraustritt in das Tetrazylazoimid überzugehen.

Diesen sekundären Vorgang kann man dadurch hindern, daß man die alkalische Lösung, ohne vorher anzusäuern, mit Kupferacetat fällt. So erhielten wir schließlich das hellblaue, furchtbar explosive



Um nachzuweisen, daß unser Guanyl-diazoguanyl-tetrazen, $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_8\text{O}$, keinen Tetrazolring enthält, stellten wir aus Diazotetrazol und Amidoguanidin in essigsaurer Lösung das Guanyl-tetrazyl-tetrazen, $(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CN}_4\text{H}$, dar, das wohl Thiele²⁾ schon in Händen hatte, und fanden, daß dieses durch Lauge in ganz analoger Weise in Cyanamid, Ammoniak und Tetrazylazoimid gespalten wird, sich aber von unserem Körper sonst wesentlich unterscheidet, woraus folgt, daß dieser keine fertige geschlossene Tetrazylgruppe enthält.

Läßt man auf Amidoguanidinnitrat das Natriumnitrit in Gegenwart von freier Essigsäure bei niederer Temperatur einwirken, so erhält man ein in haarfeinen Nadeln krystallisierendes Natriumsalz, das wir später beschreiben werden.

In stark überchlorsaurer Lösung wird Amidoguanidin durch Nitrit in das Carbamid-imid-azidperchlorat, $(\text{HN})(\text{N}_3)\text{C} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HClO}_4$, übergeführt, das dem analog dargestellten Nitrat von Thiele³⁾ bis auf seine viel größere Explosivkraft entspricht.

Guanyl-diazoguanyl-tetrazen, $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_8\text{O}$, entsteht auch außer nach der schon früher⁴⁾ mitgeteilten Darstellungsweise aus ammoniakalischer Amidoguanidinnitratlösung, wenn man

¹⁾ Diese Berichte **26**, 1267 [1893].

²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 48.

³⁾ loc. cit. 46.

⁴⁾ Diese Berichte **43**, 683 [1910].

diese mit salpetrigen Dämpfen sättigt und die schließlich rotgelbe Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure einengt.

Das ausfallende Krystallpulver besteht aus den charakteristischen, wetzsteinförmig zugespitzten Prismen, die durch eine geringe Beimengung gelb gefärbt sind.

0.0729 g Sbst. nach Dumas: 49.0 ccm N (18°, 720 mm).

$C_2N_{10}H_8O$. Ber. N 74.48. Gef. N 74.70.

Beim Kochen mit Wasser wurden wie früher 20.4 % Stickstoff entwickelt. Das Filtrat dieser Abscheidung enthält viel Amidotetrazol. Diesem Bildungsvorgang entsprechend ist das fertige Diazohydrat gegen konzentriertes Ammoniakwasser bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und wird auch nach mehreren Tagen nicht verändert; Rückstand gefunden 74.72 % N, und auch nur wenig gelöst: ca. 0.3 g auf 50 cm konzentriertes Ammoniakwasser.

Durch diese Beständigkeit gegen Ammoniak unterscheidet sich unsere Substanz sehr wesentlich von den *syn*-Diazohydraten resp. Diazoanhydriden des Benzols, die mit Ammoniak Bisdiazamidverbindungen liefern. Auch greift eine 10-proz. reine Cyankaliumlösung bei + 15° innerhalb 20 Minuten kaum an, und 10-proz. Mineralsäuren sind fast wirkungslos; wie denn überhaupt unser Diazotierungsprodukt auffallend beständig ist. Selbst nach monatelangem Liegen an feuchter Luft tritt keine Zersetzung ein.

Gegen die Annahme einer freien Antidiazohydratgruppe¹⁾, .N:N.OH, spricht die völlig neutrale Reaktion gegen Lackmus, wenn man nicht hinzusetzen will, daß die saure N:N.OH-Gruppe innerhalb des Moleküls durch eine Amid- oder Imidgruppe abgesättigt wird. Eine solche innere Salzbildung würde allerdings sowohl die Beständigkeit als auch die Unlöslichkeit in Wasser erklären; doch ist auch die Annahme einer primären Nitrosamingruppe, .NH.NH.NO, ernstlich zu erwägen. Denn nach Hantzsch sind die primären Nitrosamine neutrale Körper, die jedoch, wie z. B. *p*-Brom- und *p*-Nitrophenylnitrosamin, selbst bei völligem Ausschluß von Wasser mit β -Naphthol allmählich kuppeln.

Unsere Substanz liefert mit β -Naphthol in alkoholischer Lösung mit und ohne Zusatz von Lauge in der Kälte langsam, in der Wärme rasch eine rotgelbe Färbung. Die salzsauren Alkohollösungen von α -Naphthylamin und β -Naphthylamin werden in der Kälte langsam, in der Wärme schnell braunrot bzw. rotgelb. Daß hierbei nicht etwa Salpetrigsäure die Färbung bewirkt, geht daraus hervor, daß Papierstreifen, mit *m*-Phenylendiamin-chlorhydrat oder mit Lungen

¹⁾ Hantzsch, diese Berichte **32**, 1704 [1899]. Charakteristik der Diazohydrate.

Reagens getränkt, nicht gefärbt werden, wenn man sie stundenlang über einer erwärmten Mischung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure hängen läßt. Auch wurde α -Naphthylamin in einem Kontrollversuch durch Nitrit violett, nicht braunrot gefärbt.

Diese Reaktionen stehen in ihrem langsamen Verlauf sowohl mit der Annahme einer Nitrosamingruppe, als auch einer Antidiazogruppe im Einklang.

Die früher (loc. cit.) von uns beschriebenen Salze $C_2N_{10}H_7Cl$, $C_2N_{10}H_7NO_3$, $C_2N_{10}H_7ClO_4$ lassen keine Entscheidung treffen, ob eine Nitrosamin- oder eine Antidiazohydratgruppe vorliegt, da bei der Salzbildung eine Umlagerung eintritt. Die Salze, insonderheit auch das Chlorid, sind viel explosiver als die Pseudobase $C_2N_{10}H_8O$, geben beim Kochen mit Wasser den Stickstoff vollständiger ab als diese, wenn sie mit Wasser oder verdünnten Säuren gekocht wird, sind in Alkohol nicht unlöslich und brauchen bei der Bildung wie bei der Hydrolyse mehr Zeit, als zur Anlagerung oder Abspaltung der Säure erforderlich sein dürfte.

Übergießt man nämlich das Oxyd $C_2N_{10}H_8O$ mit Überchlorsäure-Äther-Mischung bei 0° , so löst sich zunächst das Oxyd in der unteren Flüssigkeitsschicht auf, und erst allmählich erscheinen dann die kaum löslichen Prismen des Perchlorats. Löst man das Oxyd, 1 g, in reiner, 68-proz. Salpetersäure (5 ccm), so entsteht eine blaßgelbliche Lösung, die beim Eingießen in 100 ccm Wasser von 12° zunächst klar bleibt, nach 10 Sekunden Trübung und nach 2 Minuten beginnende Fällung des krystallisierten Ausgangsmaterials zeigt. Die Hydrolyse erfordert also Zeit, jedenfalls ungleich mehr, als z. B. die eines Wismut- oder Antimonsalzes.

Wir sind demnach geneigt, das Oxyd $C_2N_{10}H_8O$ als die Pseudobase der Salze anzusehen, müssen aber die Frage offen lassen, ob in dem Oxyd eine Nitrosamin- oder eine Antidiazogruppe vorliegt, und in diesem Sinne möchten wir unsere abgekürzten Bezeichnungen »Diazohydrat oder Diazohydroxyd« vorläufig beibehalten.

Daß die Diazotierung resp. Nitrosierung des Amidoguanidins bei unseren Darstellungsweisen trotz des Mangels an freier Säure vollständig ist, geht daraus hervor, daß unsere Substanz unter alkoholischer Natriumacetatlösung bei wiederholtem Einleiten von überschüssigen Nitritgasen binnen 5 Tagen nicht verändert wird. Nur in stark salzsaurer oder salpetersaurer Lösung, wobei zunächst die Salze $C_2N_{10}H_7X$ entstehen, wirkt salpetrige Säure verändernd ein, doch wurden diese Produkte einstweilen nicht näher untersucht.

Sowohl Permanganat als auch Ferricyankalium in alkalischer Lösung bewirken schon bei niederer Temperatur kräftige Stickstoff-

entwicklung. In verdünnt schwefelsaurer Lösung macht Permanganat schließlich mehr als 7 Atome Stickstoff frei: gef. 54.07 N, für N_7 ber. 52.13 N.

Einwirkung von Diazotetrazol auf Amido-guanidin.

Um den Einwand auszuschließen, daß unser Diazohydrat den geschlossenen Tetrazolring CN_4H enthalte, und um durch den direkten Vergleich die Annahme einer Diazohydrazo- (nach Curtius Buzylen-)Kette zu erweisen, stellten wir das Guanyl-tetrazyl-buzylen dar, indem wir eine nach Thieles Vorschrift bereitete, 2-prozentige Diazotetrazollösung auf ein äquivalentes Gemisch von Amidoguanidin-nitrat und Natriumacetat in der Kälte zur Einwirkung brachten. Es entstand sogleich eine hellgelbe, amorphe Fällung, die nach einigen Stunden abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde.

Dieses hellgelbe Pulver¹⁾ verpufft bei Berührung mit der Flamme, unter Auftreten von Cyangas erheblich schwächer als unser Diazohydrat. Im Gegensatz zu diesem ist es in Wasser merklich löslich mit saurer Reaktion gegen Lackmus und alkalisch gemachtes Phenolphthalein, wie denn überhaupt die Tetrazylgruppe stark sauer wirkt, z. B. noch im Tetrazyl-hydrazin, $H_2N.NH.CN_4H$, von Thiele und Ingle. Ätherische Überchlorsäure löst das hellgelbe Pulver farblos auf, ohne Krystalle zu liefern, also gleichfalls im Gegensatz zu unserem Diazohydrat. 4-prozentige Salzsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur rasch auf. Silbernitratlösung liefert sofort ein gelbes, explosives Silbersalz, während unser Diazohydrat von Silbernitratlösung innerhalb von zwei Stunden nicht angegriffen wird.

Die Spaltung durch Natronlauge erfolgt fast ausschließlich in dem Sinne, wie nach den Beobachtungen von Th. Curtius am Hippuryl-phenyl-buzylen zu erwarten ist. Das Guanyl-tetrazyl-buzylen oder -tetrazen aus Diazotetrazol und Amidoguanidin nach Obigem erhalten, gibt mit Natronlauge unter Ammoniak-Entwicklung eine gelbe Lösung, aus der nach dem vorsichtigen Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat ein gelber Niederschlag ausfällt. Behandelt man diesen (nach gründlichem Auswaschen) mit dreiprozentigem Ammoniakwasser, so hinterbleibt Cyanamidsilber, während Tetrazyl-azoimidsilber, N_3CN_4Ag , in Lösung geht, aus der es durch verdünnte Salpetersäure mit seinen charakteristischen Eigenschaften gefällt wird (cf. später). Die Spaltung vollzieht sich also vorwiegend

¹⁾ Wahrscheinlich ist dies die von Thiele in seiner berühmten Arbeit (Ann. d. Chem. 270, 49) durch Diazotieren von Amidoguanidin in essigsaurer Lösung erhaltene, nicht näher untersuchte gelbe, amorphe Fällung.

nach dem Schema $(\text{HN})(\text{H}_2\text{N})\text{C} \cdot \text{NH} \text{NH} \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{CN}_4\text{H}$, wobei die linke Seite Cyanamid und Ammoniak, die rechte Tetrazyl-azoimid liefert.

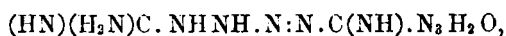
Spaltung des Diazohydrates $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_8\text{O}$ durch Alkalien.

Durch Kali- oder Natronlauge wird die an sich unlösliche Substanz unter tiefgehender Veränderung sofort gelöst. Aus der blaßgelben Lösung entweicht sogleich Ammoniak, und nach dem Ansäuern fällt das Ausgangsmaterial nicht mehr heraus.

Die alkalische Lösung färbt aber β -Naphthol noch stark gelbrot, verliert jedoch diese Fähigkeit schon nach wenigen Minuten, wenn man sie ansäuert und dann wieder alkalisch macht.

Läßt man die alkalische Lösung im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten, so verpufft die noch feuchte Masse ohne jede erkennbare äußere Veranlassung. Bringt man auf das luftfeuchte Diazohydrat festes Natriumamalgam, so tritt in wenigen Sekunden furchtbare Explosion ein.

Diese Vorgänge erklären sich aus dem durch die Lauge bewirkten, der Hippuryl-phenylbuzylenbspaltung II von Curtius analogen Zerfall:



in Cyanamid, Ammoniak und Azid-diazoguanidin, $\text{N}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}_3\text{H}_2\text{O}$, das noch kuppelt, aber beim Ansäuern in das Tetrazyl-azoimid von Thiele, $\text{N}_3 \cdot \text{CN}_4\text{H}$, übergeht. Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurde die alkalische Lösung von 0.6 g Diazohydrat $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_8\text{O}$ mit verdünnter Salpetersäure angesäuert und dann mit überschüssigem Silbernitrat ein blaßgelber Niederschlag gefällt. Dieser lieferte nach dem Auswaschen mit 3-prozentiger Salpetersäure aus den Filtraten durch Zusatz von Natriumacetat 0.72 g rotgelbes Cyanamidsilber: auf 0.6 g des Hydrates $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{H}_8\text{O}$ treffen bei hälftiger Spaltung in Cyanamid 0.81 g Cyanamidsilber. Der in 3-prozentiger Salpetersäure ungelöste Rückstand wurde von 100 ccm 2.5-prozentigem Ammoniakwasser bis auf eine geringe gelbliche Abscheidung farblos gelöst. Aus dieser ammoniakalischen Lösung fällt beim Ansäuern mit Salpetersäure oder besonders schön beim Abdunsten des Ammoniaks über Schwefelsäure das Tetrazylazoimidsilber in glänzend weißen, schneesternartig zentrisch gruppierten Schuppen nieder. Dieses explodiert beim Erwärmen unter Wasser, auf dem Wasserbad oder in halbtrocknem Zustand beim Streichen mit einer Federfahne wahrhaft fürchterlich. Der donnerartige Schlag klingt tiefer als beim Silberazid, und die Wirkung ist noch verheerender als bei diesem.

Nachdem wir die ammoniakalische Lösung in der hundertfachen Menge Kieselgur zum Zweck einer Elementaranalyse aufgesaugt und im Vakuum getrocknet hatten, verpuffte diese Mischung, ehe wir sie in das Verbrennungsrohr bringen konnten.

Schließlich gelang die Analyse, die wir zur Sicherstellung unserer Beweisführung nicht entbehren konnten, in folgender Weise:

1. 10 ccm der ammoniakalischen Lösung, welche aus mit Wasser völlig ausgewaschenem Silbersalz bereitet war, lieferten beim Eintrocknen in einem Paraffinschälchen — in solchen Fällen sind auch Exsiccatoren aus Paraffin zu empfehlen, die man sich selbst machen kann — im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0568 g Silbersalz; dieses gab 0.0376 g $\text{AgCl} = 49.81\%$ Ag.

2. 10 ccm einer ammoniakalischen Lösung aus einem zweiten Versuch lieferten 0.0764 g Silbersalz und dieses 0.050 g $\text{AgCl} = 49.24\%$ Ag.

3. 20 ccm der ersten Lösung, entsprechend 0.1136 g Substanz, gaben nach wiederholtem Eindampfen mit Schwefelammonium, dann mit Wasser schließlich 0.0964 g Amidotetrazolsilber $= 84.86\%$. Für Tetrazylazoimidsilber, $\text{N}_3 \cdot \text{CN}_4 \text{Ag}$, berechnet: 49.54 % Ag und 88.07 % Amidotetrazolsilber.

Diese Analyse bestätigt sowohl unsere Ableitung, als auch die von Thiele und Ingle¹⁾ für ihr aus Tetrazylhydrazin und Nitrit erhaltenes Produkt aufgestellte Formel.

Der Bildung von Tetrazyl-azoimid, $\text{N}_3 \cdot \text{CN}_4 \text{H}$, aus unserem Diazohydrat muß nun noch eine Stufe vorangehen, die in der alkalischen Lösung zu suchen ist; denn das von Thiele und Ingle²⁾ dargestellte Ammoniumsalz von Tetrazyl-azoimid ist weit weniger explosiv, als die freie Säure oder das Silbersalz, während uns die alkalische Lösung des Diazohydrates schon im Vakuum verpuffte. Ferner gibt das Silbersalz $\text{N}_3 \cdot \text{CN}_4 \text{Ag}$ mit *m*-Phenylendiamin und α - oder β -Naphthylamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung keine Färbung, während die alkalische Lösung des Diazohydrates β -Naphthol rotgelb färbt und diese Fähigkeit erst verliert, wenn sie angesäuert worden ist.

Dieses beim Ansäuern in Tetrazyl-azoimid übergehende Zwischenprodukt ist wahrscheinlich das Azid-diazohydrat $\text{N}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N}_3 \cdot \text{H}_2 \text{O}$, dessen schön blaues Kupfersalz wir auf folgende Weise erhielten.

Das Diazohydrat $\text{C}_2 \text{N}_{10} \text{H}_5 \text{O}$ wird in stark verdünnter, reiner Natronlauge gelöst, wobei, wie erwähnt, sogleich Ammoniak austritt, dann ohne anzusäuern mit Kupferacetatlösung im Überschuß gefällt und die dunkelolive, braune Fällung abfiltriert und mit 2–3-prozen-

¹⁾ Ann. d. Chem. **287**, 238.

²⁾ ibid. **239**.

tiger Essigsäure, dann mit Wasser ausgewaschen. Alsdann liefert 3-prozentiges Ammoniakwasser einen braunen Rückstand von Cyanamidkupfer und ein blaues Filtrat, das im Vakuum über Schwefelsäure zunächst grüne Lamellen ausscheidet, die ein Gemenge von Amidotetrazolkupfer mit dem folgenden blauen Kupfersalz sind. Diese untergeordnete Bildung von Amidotetrazol entspricht der schon von Curtius¹⁾ an seinen Buzylen-Abkömmlingen beobachteten Nebenreaktion.

Das hellblaue Filtrat liefert schließlich dünne Platten, die im auffallenden Lichte himmelblau erscheinen, im durchfallenden hellgrünlich sind. Getrocknet wurde im Vakuum über Pentoxyd.

0.1015 g Sbst.: 0.0430 g CuO. — 0.0798 g Sbst.: 0.0328 g CuO. — 0.0580 g Sbst. nach Dumas mit sehr viel feinst pulverigem Kupferoxyd gemischt, gaben 27.5 ccm N (19°, 710 mm, reduziert). — 0.0510 g Sbst. mit Schwefelammonium, dann mit Wasser zur Trockne eingedampft: 0.0492 g Amidotetrazolsilber nach Fällung mit Silbernitrat.

CN₇H₃O₂Cu. Ber. Cu 33.37, N 51.41, Amidotetrazolsilber 100.70 %.
Gef. » 33.85, 32.84, » 51.78, » 96.47 »

Dieses Kupfersalz ist in feuchtem Zustande kaum gefährlich, explodiert aber trocken durch mäßige Reibung oder durch Erhitzen noch heftiger als Silberazid mit starkem Geruch nach Blausäure. Dampft man die blaugrünliche Lösung des Salzes mit stark verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure auf dem Wasserbad ein, so hinterbleibt ein grünliches Pulver, das nach dem Übergießen mit Wasser durch Berührung mit einem Glasstab derartig explodierte, daß die nähere Untersuchung aufgegeben werden mußte. Wahrscheinlich bildet sich unter diesen Bedingungen ein Kupfersalz des Tetrazylazoimides, indem aus dem hellblauen Kupfersalz Wasser austritt. Dies geschieht auch beim Digerieren des hellblauen Kupfersalzes mit Silbernitratlösung, wobei das vorhin beschriebene Silbersalz N₃.CN₄Ag entsteht.

Die Bildung von Tetrazyl-azoimid beim Erwärmen der sauren Lösungen erklärt auch, warum dieses blaue Kupfersalz, dem wir eine Diazogruppe zuschreiben, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur 3.08 % Stickstoff entweichen läßt. Mit α -Naphthylamin in alkoholisch salzsaurer Lösung tritt in der Wärme eine blautichig rote Färbung auf.

Aus alledem schließen wir, daß unser, im Gegensatz zum grünen Tetrazolkupfer, hellblaues Kupfersalz keinen Tetrazolring, sondern eine nicht ringgeschlossene Diazohydratgruppe enthält im Sinne der Formel $N_3.C \begin{smallmatrix} \nearrow N.Cu.O \\ \searrow NH.N:N \end{smallmatrix}$, die auch den erwähnten Übergang in ein Salz des Tetrazyl-azoimides, N₃.CN₄H, leicht verständlich macht.

¹⁾ Diese Berichte 26, 1276 [1893].

II. Carbamidimidazid-perchlorat

entsteht aus 5 g Amidoguanidinnitrat, 20 ccm 20-prozentiger Überchlorsäure, 3 g Natriumnitrit durch Eindunsten im Vakuum über Schwefelsäure, Lösen des Rückstandes in absolutem, schwach erwärmtem Alkohol und Konzentrieren dieser Lösung im Vakuum in farblosen, glasglänzenden, sechsseitigen, doppeltbrechenden, dicken Tafeln, die nach kurzem Trocknen im Vakuum über Pentoxyd noch Wasser enthalten.

0.1842 g Sbst.: 0.0393 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1121 g Sbst. (nach Dumas): 34.2 ccm N (19°, 710 mm red.). — 0.0801 g Sbst. (nach Dumas): 24.8 ccm N (20°, 700 mm red.).

CN₅H₃, ClO₄H + 1½ H₂O. Ber. C 5.65, H 3.29, N 32.94.

Gef. » 5.82, » 3.17, » 33.22, 33.34.

In Wasser löst sich dieses Salz mit saurer Reaktion spielend leicht, mit Silbernitrat entsteht erst nach Zusatz von Ammoniak eine gelbe Fällung, aus der überschüssiges Ammoniak Silberazid auslöst, während Cyanamidsilber hinterbleibt.

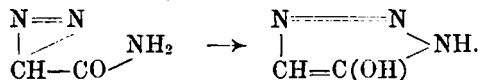
Es verhält sich also dieses Perchlorat dem von Thiele¹⁾ auf dieselbe Weise erhaltenen Nitrat sehr ähnlich; doch ist Thieles Nitrat durch Schlag oder Reibung nicht zur Explosion zu bringen und verpufft beim Erhitzen nur schwach mit großer, orangegelber Flamme, während unser Perchlorat auf Papier abgebrannt, wie Schießbaumwolle aufblitzt und unter dem Hammer sehr heftig detoniert.

172. August Darapsky: Über den sogenannten unsymmetrischen Azinbernsteinsäureester.

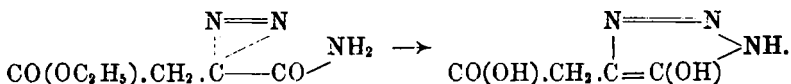
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 7. April 1910.)

Curtius und Thompson²⁾ haben gezeigt, daß Diazoacetamid unter dem Einfluß von Alkalien sich zu 5-Triazolon (5-Oxy-1.2.3-triazol) umlagert:



Danach konnte man erwarten, daß Diazosuccinaminsäureester einer ähnlichen Umwandlung zu Oxytriazol-essigsäure fähig sei:



¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 46 ff. [1892]. ²⁾ Diese Berichte **39**, 4140 [1906].