

## 390. R. Stollé: Hydrazi-dicarbon-hydrazid.

(Eingegangen am 15. August 1910.)

Hydrazi-dicarbonsäureester liefert, mit Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° erhitzt, Diharnstoffdiammonium<sup>1)</sup>. Dasselbe entsteht auch bei mehrtägigem Kochen von Ester mit Hydrat in alkoholischer Lösung und scheidet sich infolge seiner Schwerlöslichkeit ab. Beim Ausschütteln der Mutterlaugen mit Benzaldehyd habe ich die Benzylidenverbindung des Hydrazidicarbonhydrazids herausarbeiten können und mit Hrn. Dr. K. O. H. Leverkus<sup>2)</sup> untersucht.

Dibenzyliden-hydrazi-dicarbonhydrazid,  $C_6H_5.CH:N.NH.CO.NH.NH.CO.NH.N:CH.C_6H_5$ , krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Blättchen vom Schmp. 229°, die ein Molekül Wasser enthalten.

0.1504 g Sbst.: 0.307 g  $CO_2$ , 0.07 g  $H_2O$ . — 0.2374 g Sbst.: 52.5 ccm N (27°, 757 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_6 + H_2O$ . Ber. C 56.14, H 5.26, N 24.56.  
Gef. » 55.66, » 5.17, » 24.31.

1.2034 g Sbst., bei 110° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, verloren 0.0668 g.

$C_{16}H_{16}O_2N_6 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.20. Gef.  $H_2O$  5.55.

0.1749 g Sbst. (getrocknet): 0.3778 g  $CO_2$ , 0.0862 g  $H_2O$ . — 0.1185 g Sbst. (getrocknet): 26.4 ccm N (12°, 755 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_6$ . Ber. C 59.20, H 4.93, N 25.90.  
Gef. » 58.92, » 5.47, » 26.14.

Dibenzyliden-hydrazidicarbonhydrazid ist schwer auch in heißem Alkohol, nicht in Wasser und Äther löslich.

Salzsaures Hydrazi-dicarbonhydrazid wurde nach Spaltung der Benzylidenverbindung mit heißer Salzsäure und Abblasen des Benzaldehyds mit Wasserdampf aus der stark eingeeengten Lösung durch Fällung mit konzentrierter Salzsäure gewonnen und krystallisiert aus wenig Wasser in kleinen, glänzenden Prismen, die sich bei etwa 203° zersetzen.

0.3382 g Sbst.: 111 ccm N (14°, 744 mm). — 0.188 g Sbst.: 0.2424 g AgCl.

$C_2H_5O_2N_6, 2HCl$ . Ber. N 38.00, Cl 32.13.  
Gef. » 37.60, » 31.88.

<sup>1)</sup> Curtius und Heidenreich, diese Berichte 27, 2684 [1894]; Journ. f. prakt. Chem. [2] 52, 481 [1895].

<sup>2)</sup> Über die Gewinnung von Azoverbindungen aus sekundären Hydraziden. Inaug.-Diss. Heidelberg 1909.

Das Chlorhydrat ist sehr leicht in Wasser mit saurer Reaktion, nur sehr schwer in Alkohol, auch in der Hitze, löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung nach und nach in der Kälte schnell beim Erhitzen.

Das Anisaldehyd-Kondensationsprodukt ist nur wenig, auch in der Hitze, in Alkohol, nicht in Wasser löslich. Schmp. 218°.

0.1636 g Sbst.: 31.5 ccm N (15°, 743 mm).

$C_{18}H_{20}O_4N_6$ . Ber. N 21.87, Gef. N 21.92.

Das Salicylaldehyd-Kondensationsprodukt löst sich, auch in der Hitze, kaum in Alkohol, nicht in Äther und Wasser. Schmp. 238°.

0.1274 g Sbst.: 26.8 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{16}H_{16}O_4N_6$ . Ber. N 23.60. Gef. N 23.50

Die Darstellung des Hydrazi-dicarbonhydrazids selbst aus dem salzsauren Salz gelang zunächst nicht.

Hr. stud. R. Krauch, der die Fortsetzung der Untersuchung unternommen hat, konnte dann Hydrazi-dicarbonhydrazid als solches unmittelbar bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hydrazi-dicarbonester gewinnen.

25 g (1 Mol.) Hydrazi-dicarbonsäureester wurden mit 30 g (4 Mol.) Hydrazinhydrat eine Stunde lang im Wasserbad auf 70° erhitzt, dann bei der gleichen Temperatur im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde zur Entfernung unveränderten Esters mit Alkohol ausgekocht, darauf wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 10—12 g.

Hydrazi-dicarbonhydrazid,  $H_2N.NH.CO.NH.NH.CO.NH.NH_2$ , krystallisiert aus Wasser in monoklinen Prismen vom Schmp. 196° je nach den Bedingungen wasserfrei oder mit einem Molekül Krystallwasser.

0.1971 g Sbst.: 0.1176 g  $CO_2$ , 0.1007 g  $H_2O$ . — 0.2096 g Sbst.: 103.7 ccm N (17°, 753 mm).

$C_9H_9O_2N_6$ . Ber. C 16.32, H 5.40, N 56.67.

Gef. > 16.25, > 5.72, > 56.63.

0.2506 g Sbst.: 0.1348 g  $CO_2$ , 0.1309 g  $H_2O$ . — 0.1781 g Sbst.: 77.2 ccm N (22°, 751 mm).

$C_9H_9O_2N_6 + H_2O$ . Ber. C 14.46, H 6.03, N 50.60.

Gef. > 14.67, > 5.85, > 50.62.

Hydrazi-dicarbonhydrazid löst sich leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser, kaum in Alkohol; reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte, Fehlingsche Lösung in der Wärme. Es liefert, in saurer Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, die obenerwähnte Benzylidenverbindung, und, aus der Lösung in verdünnter Salzsäure mit konzentrierter Salzsäure gefällt, das Bischlorhydrat.

0.1352 g Sbst.: 46 ccm N (21°, 752 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.2538 g AgCl.

$C_2H_8O_2N_6, 2HCl$ . Ber. N 38.00, HCl 32.72.

Gef. » 38.15, » 32.62.

Das in Wasser ziemlich schwer lösliche schwefelsaure Salz kristallisiert aus heißem Wasser in außergewöhnlich stark lichtbrechenden Prismen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten und sich bei 210° unter Gasentwicklung zersetzen.

0.1551 g Sbst.: 43.5 ccm N (19.5°, 747 mm). — 0.3087 g Sbst.: 0.2742 g  $BaSO_4$ .

$C_2H_8O_2N_6, H_2SO_4 + H_2O$ . Ber. N 31.44,  $H_2SO_4$  37.13.

Gef. » 31.53, » 37.31.

Das bei Einwirkung von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz gewonnene Hydrazi-dicarbonazid schmilzt bei 146°, detoniert, schnell und höher erhitzt, außerordentlich lebhaft. Es ist mit größter Vorsicht zu handhaben, da verschiedentlich, vielleicht infolge der Bildung sehr unbeständiger Zersetzungsprodukte, schon bei der geringsten Erschütterung, Explosion eintrat.

Hydrazi-dicarbonazid liefert mit Alkohol gekocht Hydrazi-dicarbonsäureester, mit Anilin in ätherischer Lösung erwärmt, Hydrazi-dicarbonanilid und setzt sich ebenso mit Äthylamin und Phenylhydrazin beim Erwärmen in benzolischer Lösung auf 70° um.

Hydrazi-dicarbon-äthylamid kristallisiert aus heißem Wasser in Blättchen vom Schmp. 255°, ist ziemlich schwer auch in heißem Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung und Fehlingsche Lösung beim Erwärmen und wird durch Zusatz verdünnter Chlorkalklösung vorübergehend schwach gelb gefärbt.

0.2000 g Sbst.: 58.8 ccm N (24°, 749 mm).

$C_6H_{14}O_2N_4$ . Ber. N 32.19. Gef. N 32.32.

Hydrazi-dicarbon-phenylhydrazid schmilzt bei 213° unter Gasentwicklung, ist ziemlich schwer auch in der Hitze in Alkohol, wenig in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Kälte und färbt sich auf Zusatz verdünnter Chlorkalklösung unbeständig rot.

0.2118 g Sbst.: 53.8 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_6$ . Ber. N 28.00. Gef. N 28.13.

Die Untersuchung soll nach verschiedenen Richtungen, Darstellung der entsprechenden Azoverbindungen, Zersetzung des Azids in indifferenten und Stickstoffwasserstoffsäure abspaltenden Mitteln usw., fortgesetzt werden.

Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.