697. R. Stollé und K. Hofmann: Ueber Hydrazincarbonsäure.

[Vorläufige Mittheilung a. d. Chemischen Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Hydrazincarbonsäure $\text{NH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{COOH}$ scheidet sich beim Einleiten von Kohlensäure in gut gekühlte, nicht zu verdünnte, wässrige Hydrazinlösung als weisses Pulver ab, welches abgesaugt und durch Trocknen über Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre rein erhalten wird.

0.0419 g Sbst.: unter Zusatz von Bicarbonat titirt 22.05 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. — 0.8543 g Sbst. mit verdünntem HCl erhitzt: 0.4916 g CO_2 . — 0.1326 g Sbst.: 42 ccm N (12° , 753 mm). — 0.2414 g Sbst.: 0.1374 g CO_2 , 0.1191 g H_2O .

$\text{CH}_4\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N_2H_4 42.19, CO_2 57.81, N 36.89, C 15.76, H 5.26.

Gef. » 42.05, » 57.54, » 37.24, » 15.52, » 5.51.

Hydrazincarbonsäure beginnt bei etwa 90° sich zu zersetzen und geht unter Abgabe von Kohlensäure in hydrazincarbonsaures Hydrazin über. Letzteres wird gleichfalls erhalten, wenn man eine Hydrazinlösung mit Kohlensäure sättigt und im Kohlensäurestrom unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillirt. Das Hydrazinsalz der Hydrazincarbonsäure geht unter gewöhnlichem Druck bei etwa 140° , unter 23 mm Druck bei etwa 75° als zähe, glasklare Flüssigkeit über, welche im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure von geringen Mengen anhaftenden Hydrazins befreit wird und nach längerem Aufbewahren krystallinisch erstarrt.

0.0354 g Sbst., unter Zusatz von Bicarbonat titirt: 26.2 ccm $\frac{n}{10}$ -Jodlösung. — 0.8433 g Sbst., mit verdünnter HCl erhitzt: 0.343 g CO_2 . — 0.4184 g Sbst.: 0.1759 g CO_2 , 0.2821 g H_2O .

$\text{CH}_8\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. N_2H_4 59.34, CO_2 40.66, C 11.09, H 7.45.

Gef. » 59.24, » 40.62, » 11.47, » 7.54.

Hydrazincarbonsaures Hydrazin schmilzt bei etwa 70° , ist sehr hygroskopisch, löst sich spielend und ohne Zersetzung in Wasser. Die alkalisch reagirende Lösung gibt auf Zusatz von Chlorcalciumlösung erst bei längerem Stehen oder beim Kochen einen Niederschlag. Schon geringe Mengen mässig starker Säuren bewirken Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung. Hydrazincarbonsaures Hydrazin geht beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 140° zum Theil in Carbohydrazid über.

Hydrazincarbonsäure und deren Hydrazinsalz lassen sich vielfach an Stelle von wasserfreiem Hydrazin verwenden, wobei bei Umsetzung mit stark wasserentziehenden Substanzen wie den Chloriden des

Phosphors¹⁾ auch die Bildung von Carbohydrazid beobachtet wurde. Hydrazincarbonsaures Hydrazin liefert, mit Chlorsulfonsäureäthylester erhitzt, unter Kohlensäure- und Chloräthyl-Entwicklung Hydrazindisulfosäure, welche in Form des Kaliumsalzes rein erhalten wurde. Dieses krystallisirt aus wässriger Lösung in durchsichtigen Säulen, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

0.4491 g Subst. verloren bei 110° 0.0274 g H₂O. — 0.201 g Subst.: 0.1215 g K₂SO₄. — 0.2351 g Subst.: 0.377 g BaSO₄. — 0.1262 g Subst.: 11.5 ccm N (26°, 753 mm).

N₂H₂(SO₃K)₂ + H₂O. Ber. H₂O 6.31, K 27.34, S 22.37, N 9.80.
Gef. » 6.10, » 27.16, » 22.00, » 10.01.

Hydrazindisulfosäure giebt mit Benzaldehyd geschüttelt kein Condensationsproduct. Ihr Baryum- und Calcium-Salz sind in Wasser löslich.

Als Nebenproduct entsteht bei obiger Reaction Hydrazinmonosulfosäure, die nach Ueberführung in das Kaliumsalz als Benzalhydrazinsulfosaures Kalium²⁾ identificirt wurde. Andererseits dienen Hydrazincarbonsäure und hydrazincarbonsaures Hydrazin mit Vortheil zur Darstellung wasserfreien Hydrazins, indem man über Calcium- oder Baryum-Oxyd destillirt. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen wasserfreien Hydrazins sei Vorsicht anempfohlen. Als etwa 100 g desselben zur Befreiung von den letzten Antheilen Kohlensäure über Baryumoxyd am Rückflusskühler, allerdings nicht in Wasserstoffatmosphäre, erhitzt wurden, erfolgte aus nicht aufgeklärten Gründen eine ausserordentliche heftige Explosion.

698. R. Stollé und K. Hofmann: Ueber Diamidoguanidin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 14. November 1904.)

Im Anschluss an Untersuchungen über das Triamidoguanidin³⁾ gelang auch die Gewinnung des Diamidoguanidins, HN:C(NH.NH₂)₂. Wasserfreies Hydrazin⁴⁾ (11 g) wurde mit Aether überschichtet und unter guter Kühlung mit gasförmigem Chlorcyan (etwa 9 g)

¹⁾ Wir sind zur Zeit mit der Untersuchung der Einwirkungsproducte anorganischer Säurechloride auf Hydrazincarbonsäure bzw. wasserfreies Hydrazin beschäftigt.

²⁾ Diese Berichte 32, 799 [1899].

³⁾ Diese Berichte 37, 3549 [1904]. ⁴⁾ vergl. vorstehende Abhandlung.